

DER ISOTOPENEINFLUSS AUF DEN SPINÜBERGANG  
IM SYSTEM  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  (Sol = EtOH, MeOH)

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaft“

am Fachbereich Chemie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

HERBERT KÖPPEN  
geb. in Leipzig

Mainz 1985



Digitized by the Internet Archive  
in 2026





Der Isotopeneinfluß auf den Spinübergang  
im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  (Sol = EtOH, MeOH)

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaft"

am Fachbereich Chemie

der Johannes Gutenberg - Universität

in Mainz

Herbert Köppen

geb. in Leipzig

Mainz 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Gütlich
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sillescu

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1985

## Zusammenfassung

Das Spinübergangsverhalten von Eisen(II)-Komplexen des Typs  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{EtOH}, \text{MeOH}$ ) wurde mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Daten wurden durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Wärme, der Ferninfrarot-Spektren und der Röntgenstruktur ergänzt.

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Frage, wie der Spinübergang der untersuchten Verbindungen durch Isotopensubstitutionen im Liganden sowie in den Solvatmolekülen beeinflusst wird ( $\text{H/D}$ - und  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austausch). Zur Klärung wurden außer den reinen Eisenkomplexen auch stark mit dem isomorphen Zinkkomplex verdünnte Mischkristalle in die Studie einbezogen.

Bei der Untersuchung von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurde erstmals ein Spinübergangstyp gefunden, bei dem der steile Anstieg des HS-Anteils in der Nähe der Übergangstemperatur durch ein flaches Plateau von etwa 8 K Breite unterbrochen wird. Dieses charakteristische Merkmal war in allen früher publizierten Arbeiten übersehen worden.

Isotopensubstitutionen, die sich lediglich auf die Masse des Liganden auswirken ( $\text{2-pic-}^{15}\text{N}$ ,  $\text{2-pic-CD}_2$ ,  $\text{2-pic-pyD}_3$ ), ändern die Spinübergangstemperatur  $T_c$  durch Parallelverschiebung des Übergangs unter Einschluß der Stufe. Dies belegt eindeutig die enge Kopplung des Plateaus an einen bestimmten HS-Anteil im Gitter. Die gemessenen  $T_c$ -Verschiebungen sind im Rahmen eines bereits früher publizierten Modells verständlich, wonach Änderungen der Metall-Ligand-Schwingungsfrequenzen für die Verschiebung des Spinübergangs bei Isotopensubstitution verantwortlich sind.

Die gegenüber früheren Arbeiten gesteigerte Meßgenauigkeit erlaubte eine genauere Analyse der Mössbauerparameter:

Bei allen hier untersuchten unverdünnten Komplexen zeigen die Quadrupolaufspaltungen von HS- und LS-Zustand eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Verlauf des Spinübergangs. Die Auswertung der Daten unter Einbeziehung der verdünnten Systeme ergab, daß im Gegensatz zu früher publizierten Vorstellungen im Kristallgitter der Verbindungen keine großräumigen Domänen gleichen Spinzustands vorliegen, sondern eine weitgehend statistische Mischung von HS- und LS-Komplexen. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die beobachteten Veränderungen der Quadrupolaufspaltungen auf lokale anisotrope Ladungsdichteänderungen im Kristallgitter zurückzuführen sind.

Im Bereich des o.g. Plateaus im Spinübergang zeigt die Isomerieverschiebung des LS-Zustands einen anomalen Temperaturverlauf, der auf eine Abhängigkeit der intramolekularen Energieniveaus des LS-Zustands vom HS-Anteil des Gitters hinweist. Dieser Einfluß wird von den derzeitigen Modellen zum Spinübergang nicht erfaßt.

Erstmals wurden für eine Reihe von Spinübergangsverbindungen aus dem Resonanzeffekt der Mössbauer-Spektren der Kompressionsmodul des Kristallgitters und seine Temperaturabhängigkeit abgeschätzt. Dabei ergab sich, daß das Plateau im Übergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  mit einer signifikanten Verringerung des Kompressionsmoduls gekoppelt ist. Dies belegt den theoretisch geforderten engen Zusammenhang zwischen der Kompressibilität des Gitters und den Details des Spinübergangs.

Die Deuterierung des Wasserstoffbrückensystems in  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  führt zur bereits früher beobachteten Hochtemperaturverschiebung des Übergangs, der

dabei im Vergleich zur protonierten Ausgangsverbindung deutlich flacher wird und nur noch andeutungsweise eine Stufenstruktur erkennen läßt. Die Auswertung der Meßergebnisse zeigte eindeutig, daß die starke Beeinflussung des Spinübergangs nach Einführung von 2-pic-ND<sub>2</sub>/EtOD nur zum geringsten Teil auf Änderungen intramolekularer Schwingungen oder elastischer Eigenschaften des Gitters zurückzuführen sein kann.

Der Einbau von C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OH bzw. CD<sub>3</sub>OH anstelle der entsprechenden protonierten Solvatmoleküle führt zu geringfügigen T<sub>c</sub>-Verschiebungen und im Fall des CD<sub>3</sub>OH auch zu einer leichten Abflachung des Übergangs.

Zur Interpretation der beobachteten Effekte wird ein Modell vorgeschlagen, nach dem das Plateau im Übergang von [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> \* EtOH auf eine vom HS-Anteil abhängige, kooperative Umstrukturierung der Wasserstoffbrücken im Kristall zurückzuführen ist. Es wird postuliert, daß es in deren Folge zu Ladungsdichteänderungen an den NH<sub>2</sub>-Gruppen der Liganden kommt, die für die beobachteten Effekte verantwortlich sind. Auf gleicher Grundlage wird auch der Spinübergang von [Fe(2-pic-ND<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> \* EtOD diskutiert.

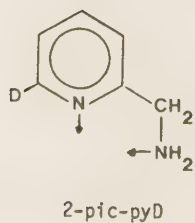
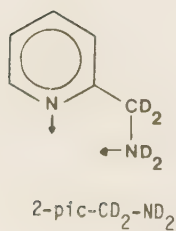
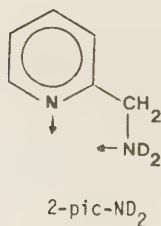
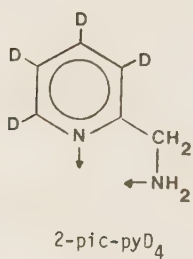
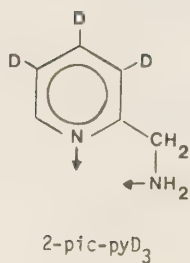
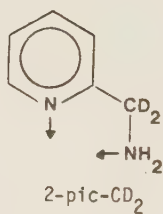
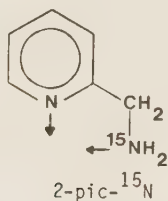
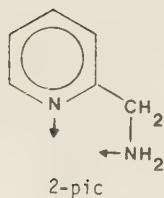




## Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

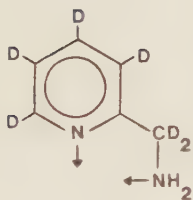
|                                                                |                                                                                                 |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| HS, LS                                                         | High Spin, Low Spin                                                                             |
| $\gamma_{\text{HS}}^{(\text{A})}$                              | aus dem Verhältnis der Mössbauer-Resonanzflächen berechneter HS-Anteil                          |
| $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$                           | aus dem Verhältnis der dickenkorrigierten Resonanzflächen berechneter HS-Anteil                 |
| $T_{\text{C}}$                                                 | Übergangstemperatur (Temperatur, bei der 50 % der Moleküle im HS-Zustand vorliegen)             |
| QS ( $Q_{\text{S}_{\text{HS}}}$ , $Q_{\text{S}_{\text{LS}}}$ ) | Quadrupolaufspaltung (des HS- bzw. LS-Dubletts)                                                 |
| IS ( $I_{\text{S}_{\text{HS}}}$ , $I_{\text{S}_{\text{LS}}}$ ) | Isomerieverschiebung (des HS- bzw. LS-Dubletts)                                                 |
| $\Gamma$                                                       | Halbwertsbreite einer Mössbauer-Resonanzlinie                                                   |
| $h, \hbar$                                                     | Plancksches Wirkungsquantum, $h/2\pi$                                                           |
| $k_{\text{B}}$                                                 | Boltzmann-Konstante                                                                             |
| $c$                                                            | Lichtgeschwindigkeit                                                                            |
| HAc                                                            | Essigsäure                                                                                      |
| EtOH, EtOD                                                     | Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), Deuteroethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ ) |
| MeOH, MeOD                                                     | Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Deuteromethanol ( $\text{CH}_3\text{OD}$ )                 |

# Strukturen und Abkürzungen erwähnter Liganden

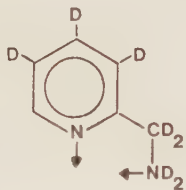




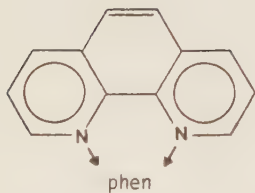
Fortsetzung "Strukturen und Abkürzungen erwähnter Liganden"



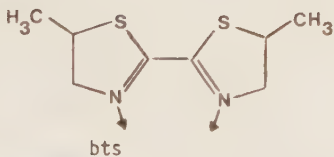
2-pic-pyD<sub>4</sub>-CD<sub>2</sub>



2-pic-pyD<sub>3</sub>-CD<sub>2</sub>-ND<sub>2</sub>



phen



bts



## 1. Einleitung

|     |                                                                         |   |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|---|
| 1.1 | Ergebnisse bisheriger Untersuchungen von Spinübergängen .....           | 1 |
| 1.2 | Methodisches Vorgehen und Problemstellung der vorliegenden Arbeit ..... | 6 |

## 2. Beschreibung der Präparate und Meßverfahren

|         |                                                                                                                                                           |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1     | Übersicht .....                                                                                                                                           | 9  |
| 2.2     | Präparation der Proben .....                                                                                                                              | 11 |
| 2.2.1   | Darstellung der Ausgangsverbindungen ....                                                                                                                 | 11 |
| 2.2.1.1 | $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .....                                                        | 11 |
| 2.2.1.2 | 2-pic- $^{15}\text{N}$ .....                                                                                                                              | 11 |
| 2.2.1.3 | 2-pic- $\text{ND}_2$ .....                                                                                                                                | 13 |
| 2.2.1.4 | 2-pic- $\text{CD}_2$ .....                                                                                                                                | 16 |
| 2.2.1.5 | 2-pic- $\text{pyD}_3$ , 2-pic- $\text{pyD}_4$ .....                                                                                                       | 20 |
| 2.2.2   | Präparation und Eigenschaften der verwendeten Komplexe .....                                                                                              | 29 |
| 2.2.2.1 | $[\text{FeL}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ (L = 2-pic, 2-pic- $^{15}\text{N}$ , 2-pic- $\text{CD}_2$ , 2-pic- $\text{pyD}_3$ , Sol = EtOH, MeOH). ..... | 31 |
| 2.2.2.2 | $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ (Sol = $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ , $\text{CD}_3\text{OH}$ ) .....                         | 33 |
| 2.2.2.3 | $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ .....                                                                                     | 33 |
| 2.2.2.4 | $[\text{}^{57}\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ,<br>x = 0,009 und 0,042 .....                                    | 33 |
| 2.2.2.5 | $[\text{}^{57}\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ , x = 0,029 .....                                            | 34 |
| 2.2.2.6 | $[\text{}^{57}\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$<br>(L = 2-pic, 2-pic- $^{15}\text{N}$ , x = 0,022) .....                | 34 |
| 2.3     | Angewendete Meßverfahren                                                                                                                                  |    |
| 2.3.1   | NMR- und Ferninfrarot-Spektroskopie .....                                                                                                                 | 35 |
| 2.3.2   | Messung und Auswertung der magnetischen Suszeptibilität .....                                                                                             | 35 |
| 2.3.3   | Messung und Auswertung der spezifischen Wärme .....                                                                                                       | 36 |

|         |                                                                                                                                                                    |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.4   | Kristallstrukturuntersuchungen .....                                                                                                                               | 36  |
| 2.3.4.1 | Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der<br>Gitterkonstanten .....                                                                                                | 37  |
| 2.3.4.2 | Bestimmung der Kristallstruktur von<br>[Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....                                                                        | 39  |
| 2.3.5   | Aufnahme und Auswertung der<br>Mössbauer-Spektren .....                                                                                                            | 42  |
| 2.3.5.1 | Aufbau und Optimierung der Meßapparatur                                                                                                                            | 42  |
| 2.3.5.2 | Auswertung der Mössbauer-Spektren .....                                                                                                                            | 47  |
| 2.3.5.3 | Auswertung der Flächen unter den<br>Resonanzlinien .....                                                                                                           | 52  |
| 3.      | Ergebnisse                                                                                                                                                         |     |
| 3.1     | Übersicht .....                                                                                                                                                    | 59  |
| 3.2     | Untersuchungen am Komplex<br>[Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....                                                                                  | 60  |
| 3.2.1   | Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie .                                                                                                                           | 60  |
| 3.2.2   | Vergleich der Mössbauer-spektroskopisch und<br>magnetisch gemessenen HS-Anteile .....                                                                              | 86  |
| 3.2.3   | Die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-<br>Faktors, der Debye-Temperatur und des<br>Kompressionsmoduls .....                                                  | 92  |
| 3.2.3.1 | Debye-Waller-Faktor und Debye-Temperatur                                                                                                                           | 92  |
| 3.2.3.2 | Berechnung des Kompressionsmoduls K(T) aus<br>$\Theta_D(T)$ .....                                                                                                  | 106 |
| 3.2.4   | Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen<br>Wärme, der Enthalpie und der Entropie im<br>Spinübergangsbereich von [Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH | 117 |
| 3.2.5   | Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter<br>und Kristallstruktur im Spinübergangsbereich von<br>[Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....         | 130 |
| 3.3     | Ergebnisse der Untersuchung isotoopenmarkierter<br>Derivate von [Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....                                               | 138 |
| 3.3.1   | [Fe(2-pic- <sup>15</sup> N) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....                                                                                              | 138 |
| 3.3.2   | [Fe(2-pic-pyD <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....                                                                                             | 143 |
| 3.3.3   | [Fe(2-pic-CD <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH .....                                                                                              | 153 |
| 3.3.4   | [Fe(2-pic-ND <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOD .....                                                                                              | 157 |

|         |                                                                                                                                                                                                                              |        |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 3.3.4.1 | Mössbauer-Spektroskopie .....                                                                                                                                                                                                | 158    |
| 3.3.4.2 | Debye-Waller-Faktor, Debye-Temperatur und<br>Kompressionsmodul .....                                                                                                                                                         | 164    |
| 3.3.4.3 | Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen<br>Wärme, der Enthalpie und der Entropie im<br>Spinübergangsbereich von<br>[Fe(2-pic-ND <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOD .....                                 | 169    |
| 3.3.4.4 | Die Temperaturabhängigkeit der Gitter-<br>parameter im Spinübergangsbereich von<br>[Fe(2-pic-ND <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOD .....                                                                     | 175    |
| 3.3.5   | Diskussion der Ferninfrarot-Spektren von<br>[Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH und seiner isotopen-<br>markierten Derivate .....                                                                                 | 181    |
| 3.4     | Ergebnisse der Untersuchung des Spinüber-<br>gangs in metallverdünnten Systemen vom<br>Typ [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> L <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *Sol .....                                                     | 191    |
| 3.4.1   | [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> (2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH<br>(x = 0,009 und 0,042) .....                                                                                                                | 192    |
| 3.4.1.1 | Temperaturabhängigkeit der Quadrupol-<br>aufspaltungen .....                                                                                                                                                                 | 192    |
| 3.4.1.2 | Temperaturabhängigkeit der Kompressions-<br>moduln .....                                                                                                                                                                     | 197    |
| 3.4.1.3 | Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils ..                                                                                                                                                                                     | 200    |
| 3.4.2   | [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> (2-pic- <sup>15</sup> N) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOH (x = 0,022)                                                                                                                  | 215    |
| 3.4.3   | [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> (2-pic-ND <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *EtOD (x = 0,029)                                                                                                                  | 218    |
| 3.5     | Deuterierungseffekte beim Solvatmolekül im<br>System [Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *Sol<br>(Sol = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OH, CH <sub>3</sub> OH, CD <sub>3</sub> OH) ... | 222    |
| 3.5.1   | [Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *C <sub>2</sub> D <sub>5</sub> OH .....                                                                                                                                             | 222    |
| 3.5.2   | [Fe(2-pic) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> *Sol (Sol = CH <sub>3</sub> OH, CD <sub>3</sub> OH).                                                                                                                                | 226    |
| 4.      | Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse                                                                                                                                                                                   | 230    |
| 4.1     | Zusammenfassung der experimentellen<br>Ergebnisse .....                                                                                                                                                                      | 230    |
| 4.2     | Diskussion der Ergebnisse .....                                                                                                                                                                                              | 233    |
| 5.      | Anhang .....                                                                                                                                                                                                                 | A1-A12 |
| 6.      | Literaturverzeichnis .....                                                                                                                                                                                                   | L1-L8  |



I. EINLEITUNG





## 1. Einleitung

### 1.1 Ergebnisse bisheriger Untersuchungen von Spinübergängen

Der elektronische Grundzustand von Übergangsmetallkomplexen mit  $d^4$ -,  $d^5$ -,  $d^6$ - oder  $d^7$ - Konfiguration des Zentralions wird in oktaedrischen Ligandenfeldern vom Verhältnis der Ligandenfeldaufspaltungsenergie zur mittleren Spinpaarungsenergie bestimmt. Überwiegt die Ligandenfeldaufspaltungsenergie, findet man einen Grundzustand mit niedriger Spinmultiplizität, einen sogenannten Low Spin (LS)-Komplex. Überwiegt dagegen der Einfluß der Spinpaarungsenergie, liegen High Spin (HS)-Komplexe mit höherer Spinmultiplizität vor /TAN 54/. Durch Wahl geeigneter Liganden läßt sich der Energieunterschied zwischen HS- und LS-Zustand soweit verringern, daß ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen HS- und LS-Molekülen des betreffenden Komplexes beobachtet werden kann (Spingleichgewicht oder auch Spinübergang genannt) /ORG 55/GRI 56/. Dabei kommt es beim Wechsel vom HS- zum LS-Zustand infolge der Veränderungen in der elektronischen Besetzung der d-Orbitale zu einer Verkürzung und Festigung der Metall-Ligand-Bindungen (siehe z.B. /MIK 80/). Der Spinübergang ist demzufolge von einem optisch angeregten Elektronenübergang zu unterscheiden, der unter Beibehaltung der Kernkoordinaten abläuft. Daraus folgt einerseits, daß das Spingleichgewicht nicht nur temperatur-, sondern auch druckabhängig ist /DRI 73/, andererseits, daß sich der HS- und der LS-Zustand eines Komplexes durch unterschiedliche Elektronen- wie auch Schwingungsspektren auszeichnen /KÖN 67/TAK 72/ (siehe Abb. 1.1).

Über die ersten experimentellen Beobachtungen zum Spingleichgewicht bei Eisen(III)tris(dithiocarbamato)-Komplexen berichteten Cambi und Mitarbeiter schon in den 30er Jahren (/CAM 37/ und darin zitierte Literatur). Die Synthese und Untersuchung geeigneter Metallkomplexe, vor allem des zweiwertigen Eisens,

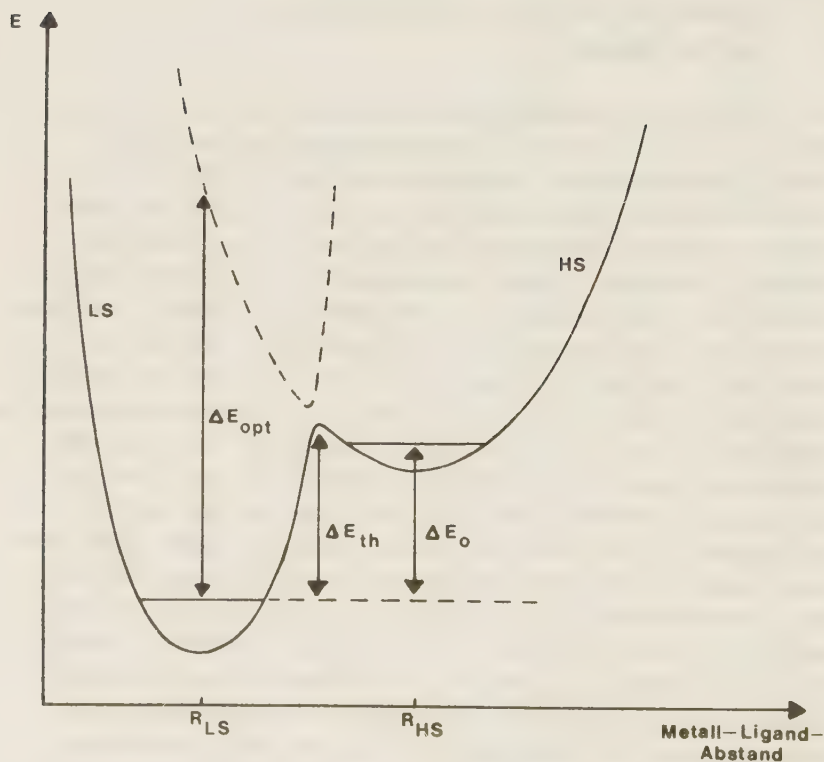


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Potentialkurven eines Komplexmoleküls mit zwei energetisch benachbarten Spinzuständen.  $R_{LS}$  bzw.  $R_{HS}$  sind die Gleichgewichtsbindungs-längen von LS- bzw. HS-Zustand.  $\Delta E_{opt}$  ist die optische Anregungsenergie für den Übergang vom LS- in den HS-Zustand. Sie ist sehr viel größer als die thermische Anregungsenergie  $\Delta E_{th}$ .  $\Delta E_o$  ist der Energieabstand zwischen den Nullpunktsschwingungsniveaus von HS- und LS-Zustand.



nahm aber erst in den letzten 20 Jahren deutlichen Aufschwung, begünstigt durch verbesserte physikalische Meßmethoden und zunehmendes Verständnis des Phänomens auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie. Neben die Messung der magnetischen Suszeptibilität als verbreitetste Methode zur Untersuchung von Spingleichgewichten ist insbesondere die Mössbauer-Spektroskopie getreten, die bei Eisenkomplexen den direkten Nachweis der Koexistenz beider Spinzustände im Übergangsbereich gestattet. Darüber hinaus finden weitere physikalische Meßmethoden Anwendung, so z.B. die temperaturabhängige UV/vis-, IR- und FIR-, NMR- und ESR-Spektroskopie und in den letzten Jahren zunehmend Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Spinübergänge werden sowohl in flüssiger als auch in fester Phase gefunden. Speziell im Festkörper zeigt sich dabei eine große Variationsbreite in den Details. So findet man sowohl sehr steil als auch sehr flach verlaufende Übergänge, die darüber hinaus in vielen Fällen unvollständig sind, d.h. bei tiefen und/oder hohen Temperaturen nicht gegen die Grenzfälle der beteiligten reinen Spinzustände streben.

Die Ergebnisse dieser Messungen sowie die Diskussion theoretischer Aspekte sind in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammengefaßt (siehe z.B. /GÜT 81/ und darin zitierte Literatur).

Während bei früheren Publikationen der Schwerpunkt des Interesses auf der experimentellen Beobachtung des Spinübergangs lag, sind in der Folge zunehmend Arbeiten erschienen, in denen der theoretische Hintergrund des Phänomens untersucht worden ist. Dabei konzentrierte sich die Diskussion auf die Beschreibung des Spinwechsels als Gleichgewichtseinstellung zwischen energetisch benachbarten Molekülzuständen.

Der einfachste Ansatz dieser Art ist eine Boltzmann-Verteilung über die energetischen Niveaus des HS- und LS-Zustands ungekoppelter Moleküle. Experimentell wurde bisher stets gefunden, daß der LS-Zustand die Tieftemperaturphase und somit den energetischen Grundzustand bildet. Die thermische Besetzung des höherliegenden HS-Zustands wird durch einen beträchtlichen Entropiegewinn begünstigt, der einerseits auf die höhere Spinmultiplizität, andererseits auf die höhere Schwingungszustandsdichte des HS-Zustands zurückzuführen ist. Wie Messungen der spezifischen Wärme ergaben, übersteigt der Schwingungsbeitrag zur Entropie den erstgenannten elektronischen Anteil erheblich /SOR 74/.

Während die Ergebnisse von Spingleichgewichtsmessungen in Lösungen mit diesen Vorstellungen weitgehend in Einklang sind (siehe z.B. /HOS 75/BEA 78/) haben Rechnungen, die auf diesem Ansatz beruhten, zu gravierenden Abweichungen von den in Festkörpern gemessenen Spinübergängen geführt. In der Literatur finden sich im wesentlichen drei unterschiedliche Vorschläge zur Behebung dieser Schwierigkeiten:

1. Es werden nach wie vor ungekoppelte Moleküle betrachtet, doch wird angenommen, daß der Energieabstand der Schwerpunkte der HS- bzw. LS-Zustände eine Funktion der Temperatur ist (siehe z.B. /KÖN 71/).
2. Es wird die Bildung von Domänen gleichen Spinzustands während des Spinübergangs postuliert. Die Steilheit des Spinübergangs ist in diesem Ansatz eine Funktion der Domänengröße /SOR 74/.
3. Der Spinübergang wird durch die explizite Berücksichtigung einer intermolekularen Wechselwirkung als kooperatives Phänomen behandelt. Die physikalische Ursache der Wechselwirkung wird von der Mehrzahl der Autoren in elastischen Spannungen des Gitters als Folge der Radiusänderung der Komplexionen beim Spinübergang gesehen. Die bis 1979 erschienenen Arbeiten sind vergleichend bei Gütlich referiert /GÜT 81/.

Alle Modelle können sowohl steile als auch flache Übergänge beschreiben, was in zahlreichen Fällen durch Anpassung der in den mathematischen Ansätzen enthaltenen Parameter an experimentelle Spinübergangskurven gezeigt worden ist. In keinem Fall wurde jedoch die postulierte Ursache für die Abweichungen von der eingangs erwähnten Boltzmann-Verteilung einer unmittelbaren experimentellen Prüfung unterzogen, beispielsweise durch Verknüpfung der fraglichen Parameter mit weiteren meßbaren Materialeigenschaften.

Für diesen unbefriedigenden Zustand waren zwei Gründe maßgebend:

1. Historisch entwickelte sich die systematische Untersuchung von Spinübergangssystemen auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie. Die zentralen Begriffe waren hierbei die Position der Liganden innerhalb der spektrochemischen Reihe und sterische Überlegungen im Hinblick auf die Bindungslängenänderungen beim Spinübergang, die ein prinzipielles Verständnis des Phänomens ermöglichten /KÖN 68/GÜT 81b/. Unklar blieben jedoch die Ursachen für die teilweise drastischen Unterschiede in Temperaturabhängigkeit und Steilheit der Spinübergänge bei komplexchemisch sehr ähnlichen Verbindungen (z.B. bei Variation der Anionen oder der Solvatmoleküle /SYL 67/SOR 77/).

Wird hingegen berücksichtigt, daß auch geringe Modifikationen der chemischen Struktur einer Verbindung über Änderungen der Kristallstruktur in komplexer Weise deren festkörperphysikalische Parameter beeinflussen können, sind die Unterschiede im Spinübergangsverhalten der untersuchten Systeme nicht überraschend. In der Tat wurde in zahlreichen Publikationen der Einfluß von "Gittereffekten" registriert, nicht jedoch im Detail analysiert. Das für eine

theoretische Durchdringung des Phänomens nötige experimentelle Material ist somit trotz der großen Zahl an Publikationen (allein ca. 200 auf dem Gebiet der Eisen(II)-Verbindungen) durch Heterogenität und das Fehlen wichtiger festkörperphysikalischer Daten gekennzeichnet.

2. Bereits früher wurde oft die mangelhafte Reproduzierbarkeit des Spinübergangsverhaltens im Festkörper registriert und als charakteristisch für dieses Phänomen bezeichnet /GOO 74/. Wie im Verlauf der vorliegenden Arbeit und auch in kürzlich erschienenen Publikationen /MÜL 82/HAD 81/ festgestellt wurde, wird der Spinübergang durch mechanische Bearbeitung des Materials während der Probenpräparation stark beeinflusst. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache sind zahlreiche Literaturdaten infolge unzureichender Charakterisierung der Probenpräparation für eine quantitative Analyse unbrauchbar.

Es war deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, unter Beachtung der genannten Probleme zuverlässige experimentelle Daten für das Spinübergangsverhalten ausgewählter Systeme zu ermitteln, um so die Grundlage für eine quantitative Überprüfung von Modellvorstellungen zum Spinübergang zu schaffen.



## 1.2 Methodisches Vorgehen und Problemstellung der vorliegenden Arbeit

Eine Alternative zu den geschilderten bisherigen experimentellen Ansätzen besteht in der geringfügigen, gezielten Veränderung einzelner Substanzparameter bei weitestgehender Beibehaltung der übrigen, wobei der Reproduzierbarkeit der Probenpräparation besondere Beachtung zu schenken ist. In der Praxis bieten sich hier zwei Möglichkeiten:

1. Die Veränderung des mittleren Abstandes der spinwechselnden Komplexionen durch Einbau in ein Wirtsgitter in unterschiedlicher Konzentration.

Durch systematisches Studium einer solchen Verdünnungsreihe können inter- und intramolekulare Beiträge zum Spinübergang separiert werden.

2. Die Veränderung der Masse einzelner Molekülbestandteile durch Isotopenaustausch.

Durch diesen Eingriff ändern sich in sehr guter Näherung lediglich die Schwingungsfrequenzen, nicht jedoch die elektronischen Zustände der substituierten Moleküle. Dies ermöglicht eine selektive Beeinflussung intramolekularer Energiebeiträge.

Beide Methoden waren vor Beginn der vorliegenden Arbeit bereits angewendet worden, verglichen mit der großen Zahl publizierter Messungen jedoch nur in geringem Umfang. Untersuchungen fester Lösungen wurden von verschiedenen Autoren mitgeteilt, doch sind lediglich an zwei Systemen ( $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ) systematische Messungen über einen größeren Konzentrationsbereich hinweg durchgeführt worden / SOR 76/GÜT 78/SAN 79/GAN 82/. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Präparation von  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  nur schwer reproduzierbar ist und Verdünnungseffekte somit nur beim  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als gut untersucht gelten können.

Sieht man von Isotopenmarkierungen ( $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ) zur Analyse von Infrarotspektren ab /TAK 72/TAK 73/, wurde bislang nur eine Untersuchung publiziert, in deren Mittelpunkt der Isotopeneinfluß auf den Spinübergang stand /GÜT 80/. Obwohl Isotopensubstitutionen zu den geringfügigsten Störungen eines Spinübergangssystems gehören, die experimentell möglich sind, wurde bei den Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOD}$  im Vergleich zu den nichtdeutierten Verbindungen eine Verschiebung der Spinübergangskurven um ca. 15 K zu höherer Temperatur gefunden. Diese unerwartet große Verschiebung gab den Anstoß zu einer eingehenderen Untersuchung von Isotopeneinflüssen auf Spinübergänge. Hierin liegt der experimentelle Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Insbesondere konnte in der zitierten Untersuchung nicht geklärt werden, ob der ausgeprägte Isotopeneffekt im  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ -System einer rein intramolekularen Veränderung oder aber auch bzw. überwiegend einer Beeinflussung des Wasserstoffbrückensystems im Kristall zuzurechnen ist /MIK 80/. Zu diesem Zweck sollten weitere Isotopenmarkierungen im Liganden 2-Picolylamin vorgenommen werden, für die entsprechende Syntheseverfahren ausgearbeitet werden mußten.

Da eine geringfügige Variation molekularer und festkörperphysikalischer Eigenschaften von Spinübergangssystemen im Normalfall auch nur geringe Variationen im Spinübergangsverhalten erwarten läßt, folgt, daß einerseits sowohl das ursprüngliche sowie das variierte System sehr sorgfältig präpariert und charakterisiert werden müssen und daß andererseits die relevanten Parameter genügend genau gemessen werden müssen, damit die Unterschiede einwandfrei erfaßbar sind. Eine der Problemstellungen bestand deshalb auch in der Optimierung der Meßtechnik, um routinemäßig Messungen genügender Genauigkeit durchführen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde überwiegend die Mössbauer-Spektroskopie einge-

setzt, da sie einerseits sowohl in konzentrierten wie auch verdünnten Eisen(II)-Spinübergangssystemen die Ermittlung des HS-Anteils gestattet und andererseits zusätzliche Hinweise auf Änderungen der elektronischen Umgebung des Zentralions und der Gitterdynamik während des Spinübergangs geben kann.

Für Isotopenmarkierungen bieten sich nicht nur die Liganden eines Spinübergangssystems an, sondern auch im Gitter befindliche Solvatmoleküle. Von Mikami et al. /MIK 80/ wurde aufgrund von temperaturabhängigen Röntgenstrukturuntersuchungen die Vermutung geäußert, daß der Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  durch das Einfrieren von Bewegungen der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe des Ethanol-Moleküls im Gitter ausgelöst wird. Es sollte deshalb geprüft werden, ob sich durch Isotopensubstitution in der Alkylgruppe diese Vermutung stützen läßt.

Beim Auftreten meßbarer Isotopeneffekte sollten durch Vergleich von reinem und hochverdünntem Spinübergangssystem inter- und intramolekulare Einflüsse separiert werden.

Im Hinblick auf die zeitaufwendigen, detaillierten Untersuchungen war es geboten, sich auf ein bereits gut charakterisiertes Spinübergangssystem zu konzentrieren. Die bereits erwähnten Eisen(II)-Komplexe vom Typ  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{EtOH}, \text{MeOH}$ ) boten sich hierfür an, da an ihnen einerseits schon Isotopeneffekte nachgewiesen worden waren und andererseits die nichtsubstituierten Ausgangsverbindungen bereits intensiv mit Hilfe von Mössbauer-Spektroskopie /REN 67/SOR 77/, magnetischen Suszeptibilitätsmessungen /REN 67/GRE 78/GRE 79/ und Einkristall-Röntgenbeugung /GRE 78/KAT 79/GRE 79/MIK 80/ untersucht worden sind. Ferner liegen ausführliche Untersuchungen an Mischkristallreihen der Zusammensetzungen  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}; 0,001 \leq x \leq 1$ ) vor /SOR 76/GÜT 78/SAN 79/.

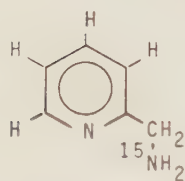
II. BESCHREIBUNG DER PRÄPARATE  
UND MESSVERFAHREN



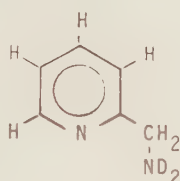
## 2. Beschreibung der Präparate und Meßverfahren

### 2.1 Übersicht

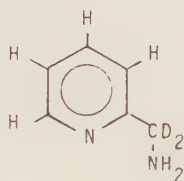
Folgende Verbindungen des Typs 2-pic-X wurden synthetisiert:



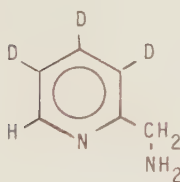
I  
(2-pic-<sup>15</sup>N)



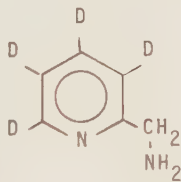
II  
(2-pic-ND<sub>2</sub>)



III  
(2-pic-CD<sub>2</sub>)



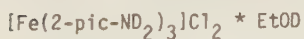
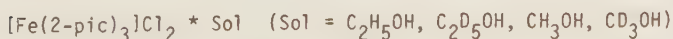
IV  
(2-pic-pyD<sub>3</sub>)



V  
(2-pic-pyD<sub>4</sub>)

Die Struktur der Verbindungen wurde NMR- und massenspektroskopisch bestimmt. /\*/

Folgende Eisen(II)-Komplexe wurden dargestellt und untersucht:




---

/\*/ siehe folgende Seite

Es wurden ferner Mischkristalle vom Typ  $[^{57}\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  mit  $\text{L} = 2\text{-pic}$ ,  $2\text{-pic-}^{15}\text{N}$  und  $\text{Sol} = \text{EtOH}$  bzw.  $\text{L} = 2\text{-pic-ND}_2$  und  $\text{Sol} = \text{EtOD}$  und  $0,009 \leq x \leq 0,042$  hergestellt und untersucht./\*/

Alle hergestellten Eisen(II)-Komplexe sowie die Mischkristalle wurden im Temperaturbereich zwischen 4,2 und 300 K Mössbauerspektroskopisch untersucht.

In Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. C.P. Köhler wurde der Spinübergang einer der hergestellten Proben von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  auch magnetochemisch mit Hilfe eines FONER-Magnetometers verfolgt.

Die Komplexe des Typs  $[\text{Fe}(2\text{-pic-X})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{X} = ^{15}\text{N}$ ,  $\text{CD}_2$ ,  $\text{pyD}_3$ ) sowie  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  wurden durch ihre Raumtemperatur-FIR-Spektren charakterisiert.

In Zusammenarbeit mit Prof. E. Gmelin (Max-Planck-Institut für Festkörperphysik, Stuttgart) wurde die Änderung der Wärmekapazität beim Spinübergang von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  gemessen.

Gemeinsam mit Prof. Dräger vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz wurde die Kristallstruktur des Komplexes  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei 113 K bestimmt. Zusammen mit Dipl.-Phys. E. Meißner wurde an Einkristallen von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bzw.  $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten im Bereich zwischen ca. 110 K und Raumtemperatur ermittelt (vgl. /MEI 84/).

---

/\*/ Alle Massenspektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Mainz aufgenommen. Die Ionisierungsenergie betrug in allen Fällen 70 eV. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Die C,H,N-Analysen wurden ebenfalls im Institut für Organische Chemie durchgeführt. Die Metallbestimmungen erfolgten im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz. Ich danke FrI. D. Hinz für die Durchführung.

## 2.2 Präparation der Proben

### 2.2.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

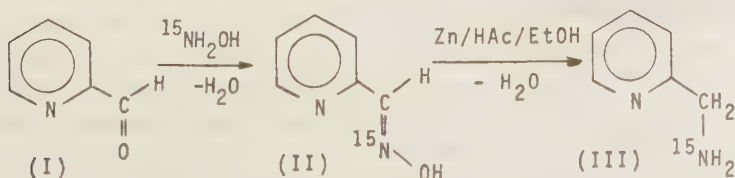
#### 2.2.1.1 $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Eisen(II)-chloriddihydrat wurde nach Gayer und Woontner /GAY 57/ aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Fa. Merck, Darmstadt) dargestellt. Das mit  $^{57}\text{Fe}$  angereicherte Produkt wurde aus metallischem  $^{57}\text{Fe}$  (Fa. Rohstoff-Einfuhr, Düsseldorf,  $^{57}\text{Fe}$ -Gehalt 95,15 %) und konzentrierter Salzsäure p.A. dargestellt.

Bei der Herstellung von  $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist zu beachten, daß beim Entwässern der höher hydratisierten Vorstufen im Vakuum eine Temperatur von ca.  $80^\circ \text{C}$  nicht wesentlich überschritten wird, da es dann zur Bildung eines wasser- und alkoholunlöslichen, sehr feinverteilten und deshalb schwer abtrennbaren Hydrolyseproduktes kommt, das nicht durch Reaktion mit 2-pic in den gewünschten Eisenkomplex überführt werden kann. Es erzeugt im Mössbauer-Spektrum ein Eisen(II)-HS-Dublett, dessen Parameter ( $QS = 2,40 \text{ mm/s}$ ,  $IS$  (relativ zu natürlichem Eisen) =  $1,22 \text{ mm/s}$ ; 78 K) denen des HS-Zustandes von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ähnlich sind.

#### 2.2.1.2 2-pic- $^{15}\text{N}$

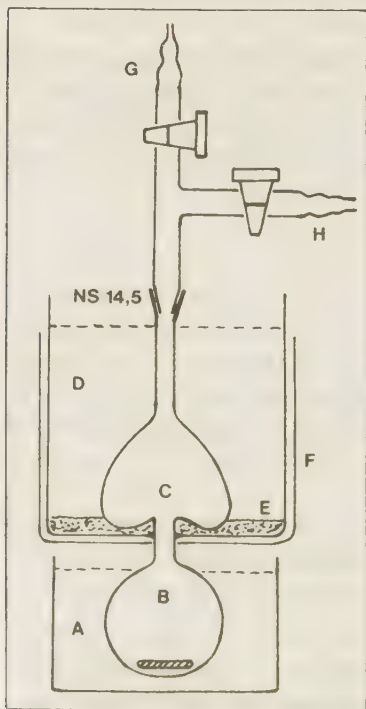
Der  $^{15}\text{N}$ -markierte Ligand wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Craig und Hixon /CRA 31/ aus frisch destilliertem 2-Pyridincarbaldehyd (Fa. Roth, Karlsruhe) und  $^{15}\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (Fa. Prochem B.O.C. Ltd., London; 95,6 Atom-%  $^{15}\text{N}$ ) gemäß folgender Reaktionsfolge dargestellt:





Es wurden 690 mg  $^{15}\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  ( $9,8 \cdot 10^{-3}$  m) eingesetzt. Die Ausbeute an gereinigtem 2-pic- $^{15}\text{N}$  (III) betrug 440 mg (= 42 % d. Th.), bezogen auf das eingesetzte  $^{15}\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ .

In Abwandlung der Literaturvorschrift wurde das rohe Oxim (II) ungereinigt in die Zinkstaub-Reduktion eingesetzt. Ferner wurde das Amin (III) nach Abdestillieren der Essigsäure und Zugabe von KOH mit Ether extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wurde das rohe Amin durch Vakuumdestillation gereinigt. Für diesen Zweck wurde die in Abb. 2.1 dargestellte Mikrodestillationsapparatur entworfen, die sich für alle im Zusammenhang mit den Isotopenmarkierungen notwendigen Destillationen im Mikromaßstab sehr bewährt hat. Das Produkt wird aus der mit Magnetrührstäbchen versehenen Destillationsblase (B) mit einem Heizbad (A) in die mit einem Kühlmantel versehene Vorlage (C) destilliert und sammelt sich dort in der ringförmigen Vertiefung, aus der es mit einer



Pipette entnommen oder mit Lösungsmittel herausgespült werden kann. Über die Hahnöfen H und G kann die Apparatur an eine Vakuumpumpe angeschlossen bzw. mit Intergas belüftet werden. Bei Betrieb wird der Kühlmantel D durch Aluminiumfolie (F) thermisch isoliert. Entscheidend für eine einwandfreie Destillation ist völlige Fettfreiheit der Vorlage C und außerdem eine Aufheizung des oberen Teils der Verbindung B-C, um zu starken Rückfluß zu vermeiden.

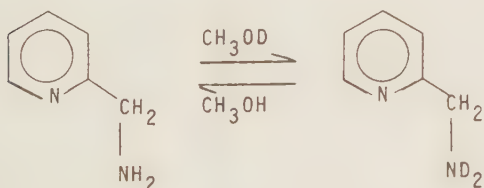
Abb. 2.1: Mikrodestillationsapparatur (Maßstab ca. 1:2)

Hierfür hat sich eine dünne Sandschicht bewährt, die für ausreichende thermische Isolierung vom Kühlmantel sorgt (E). In der beschriebenen Apparatur können noch Produktmengen von weniger als 100 mg (ca. 5 Tropfen) in ausgezeichneter Ausbeute von höhersiedenden Rückständen und tiefersiedenden Lösungsmitteln getrennt werden. Eine Abtrennung von Nebenprodukten mit ähnlichem Siedepunkt ist dagegen nicht möglich.

Das hergestellte  $^{15}\text{N}$ -markierte 2-Picolylamin wurde durch sein Massenspektrum charakterisiert (Abb. 2.2). Die Reinheit des damit hergestellten Eisen(II)-Komplexes wurde Mössbauer-spektroskopisch nachgewiesen.

### 2.2.1.3 2-pic-ND<sub>2</sub>

Der an der NH<sub>2</sub>-Gruppe deuterierte Ligand wurde durch Isotopenaustausch mit einem etwa sechsfach-molaren Überschuß an CH<sub>3</sub>OD (Fa. Merck, Darmstadt) hergestellt:



Die Mischung aus 8 g 2-Picolylamin (Fa. Aldrich Europe) und 20 ml CH<sub>3</sub>OD wurde zunächst bei Raumtemperatur ca. 24 Stunden gut verschlossen stehen gelassen, darauf das Methanol abdestilliert und der Ligand durch Vakuumdestillation gereinigt. Entsprechend der Stöchiometrie sind ca. 75 % D in der Aminogruppe des Produkts zu erwarten. Experimentell wurde im NMR-Spektrum ca. 70 % Austausch gefunden (Abb. 2.3). Das Spektrum zeigt darüber hinaus, daß auch an der CH<sub>2</sub>-Gruppe etwa 10 % der Protonen gegen Deuterium ausgetauscht wurden (die Protonen des Pyridinrings sind unter den gewählten experimentellen Bedingungen stabil (siehe Kap. 2.2.4) und können als inne-

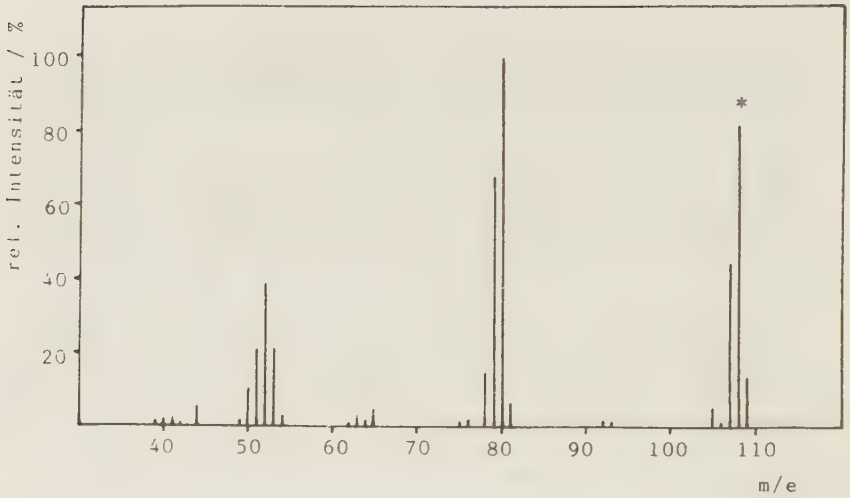


Abb. 2.2 a) Massenspektrum von 2-Picolylamin (Raumtemperatur, Ionisierungsenergie 70 eV). Der Molekülpeak (\*) hat ein  $m/e$ -Verhältnis von 108.

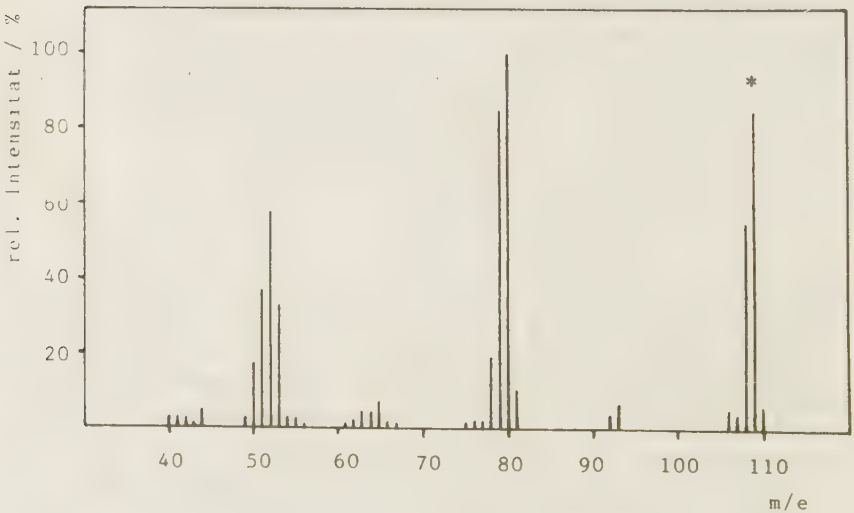


Abb. 2.2 b) Massenspektrum von 2-Picolylamin- $^{15}\text{N}$  (Raumtemperatur, Ionisierungsenergie 70 eV). Der Molekülpeak (\*) hat ein  $m/e$ -Verhältnis von 109.

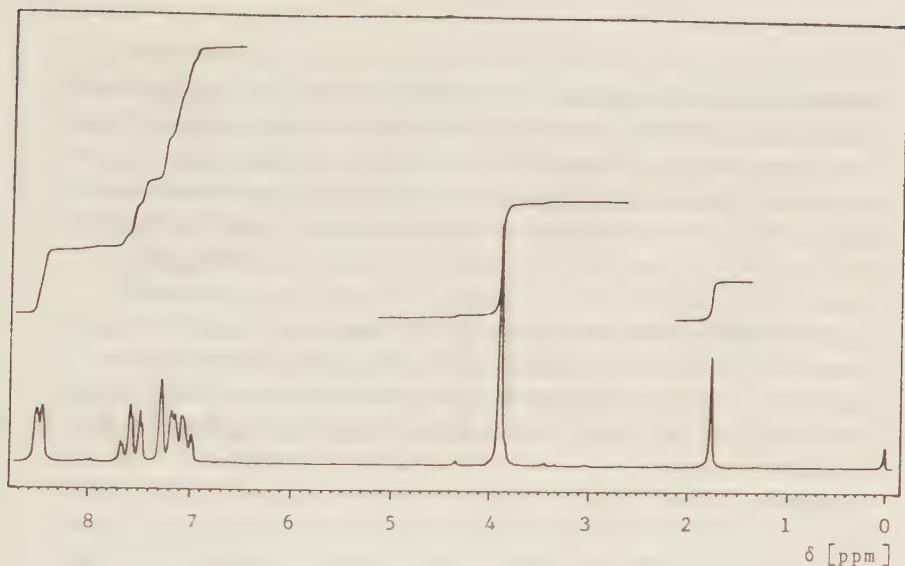


Abb. 2.3: NMR-Spektrum von 2-pic-ND<sub>2</sub> (70 % Austausch der NH<sub>2</sub>-Protonen).  
Innerer Standard: TMS, Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

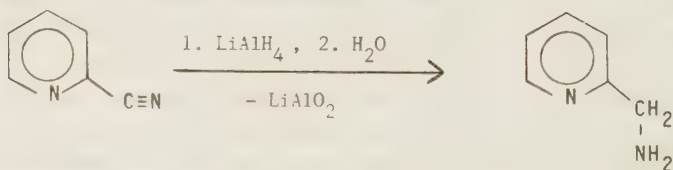
rer Standard dienen). Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Ergebnissen bei der Behandlung von 2-pic mit D<sub>2</sub>O (siehe Kap. 2.2.1.4). Wie experimentell gezeigt werden konnte (siehe Kap. 3.3.3), ist der Einfluß dieser geringen Substitution an der CH<sub>2</sub>-Gruppe gegenüber der ausgeprägten Verschiebung des Spinübergangs durch die ND<sub>2</sub>-Gruppe vernachlässigbar.

Der Austauschgrad von 70 % an der Aminogruppe wurde für ausreichend erachtet, da bei der Herstellung des entsprechenden Eisen(II)-Komplexes (siehe Kap. 2.2.2.3) in einem großen Überschuß von EtOD gearbeitet wurde, so daß für den Komplex eine praktische quantitative Bildung von ND<sub>2</sub> sichergestellt war. Der von Gütlich et al. /GÜT 80/ vermutete unvollständige Isotopenaustausch bei Behandlung von 2-Picolylamin mit kochendem CH<sub>3</sub>OD konnte nicht bestätigt werden. Selbst kurzzeitige

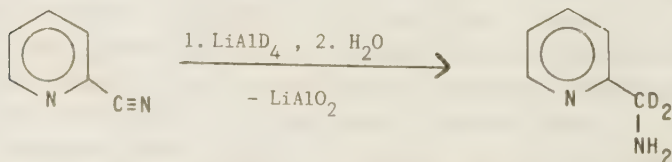
Behandlung von 2-pic-ND<sub>2</sub> mit Ethanol führt, wie aus dem NMR-Spektrum hervorgeht (siehe Abb. 2.5), zu quantitativem Rückaustausch der ND<sub>2</sub>-Gruppe. Da es sich bei diesem Vorgang in sehr guter Näherung um einen rein statistischen Prozeß handelt, gilt das Entsprechende auch für die Bildung der ND<sub>2</sub>-aus der NH<sub>2</sub>-Gruppe. Das von Gütlich et al. massenspektroskopisch festgestellte Isotopenverhältnis im deuterierten Liganden war vermutlich Folge eines nachträglichen Isotopenaustauschs mit Luftfeuchtigkeit während der Analysenvorbereitung. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete 2-pic-ND<sub>2</sub> wurde grundsätzlich nur unter getrocknetem Argon aufbewahrt und verarbeitet.

#### 2.2.1.4 2-pic-CD<sub>2</sub>

Von Bullock et al. /BUL 56/ und Boyer et al. /BOY 57/ wurde 2-Picolylamin durch Reduktion von 2-Cyanopyridin mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellt:



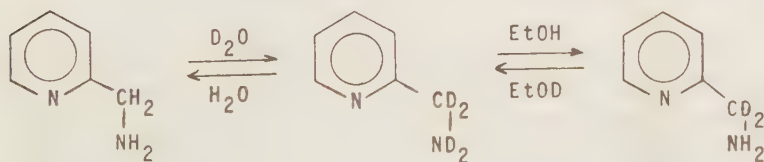
Es liegt nahe, dieses Verfahren durch Verwendung von LiAlD<sub>4</sub> zur gezielten Einführung des Deuteriums zu nutzen.



Wenngleich die grundsätzliche Brauchbarkeit dieses Verfahrens gezeigt werden konnte, wurden in keinem Fall zufriedenstellende Ausbeuten erreicht.

Ein weiteres in der Literatur beschriebenes Verfahren /WIN 59/, die katalytische Reduktion von 2-Cyanopyridin mit  $H_2$ /Pd/Kohle in ethanolischer HCl, sollte bei Verwendung von  $D_2$  ebenfalls die Einführung von Deuterium in die Methylgruppe ermöglichen. Dieses Verfahren wurde jedoch nicht angewendet, da hierbei ein unkontrollierter Isotopenaustausch am Pyridinring nicht ausgeschlossen werden kann.

Als einfach und frei von unkontrollierten Nebenreaktionen erwies sich dagegen der statistische Austausch der  $CH_2$ -Protonen gegen Deuterium durch Einwirkung von heißem  $D_2O$ . Zu diesem Zweck wurden 20 g 2-Picolylamin (0,19 m) mit 10 g  $D_2O$  (0,5 m, Fa. Merck, Darmstadt) versetzt und ca. 1 - 2 Stunden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Danach wurde das Wasser über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und durch neues  $D_2O$  ersetzt. Dieser Zyklus wurde fünfmal wiederholt. Das Amin wurde schließlich durch Vakuumdestillation gereinigt. Die  $CH_2$ -Protonen sind, vermutlich durch den Elektronenzug des Pyridinrings bedingt, beweglich genug, um unter diesen Bedingungen gegen Deuterium auszutauschen, wie durch das NMR-Spektrum belegt wird (siehe Abb. 2.4). Naturgemäß werden bei diesem Prozeß auch die  $NH_2$ -Protonen durch Deuterium ersetzt. Ihr Rückaustausch ist jedoch problemlos durch Behandlung mit Ethanol möglich:



Wie aus dem NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 2.5) hervorgeht, ist die Rückbildung der  $NH_2$ -Gruppe im Rahmen der Meßgenauigkeit quantitativ bei gleichzeitiger Erhaltung der  $CD_2$ -Gruppe. Der Deuterierungsgrad von ca. 90 % in der  $CH_2$ -

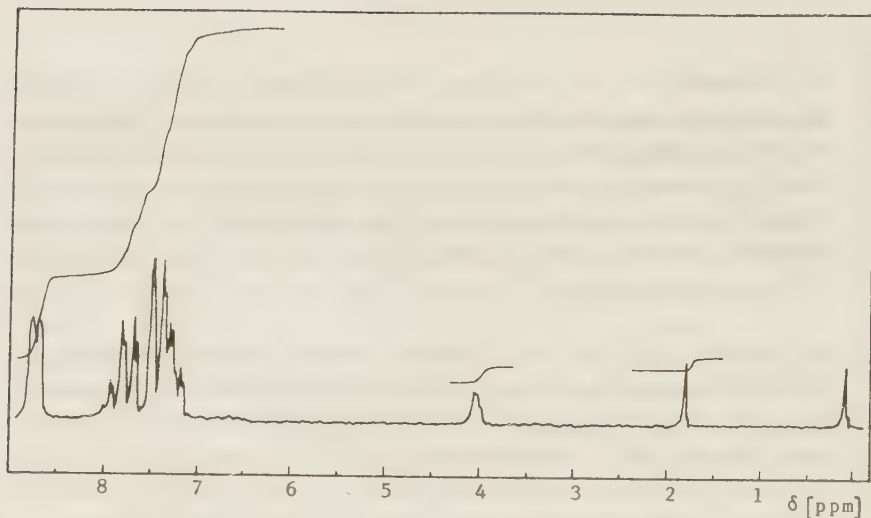


Abb. 2.4 NMR-Spektrum von 2-pic-CD<sub>2</sub>-ND<sub>2</sub> (Raumtemperatur, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS) Es liegen noch etwa 10 % Protonen in der CH<sub>2</sub>-Gruppe und 7 % in der NH<sub>2</sub>-Gruppe vor. Die Bandenform des CH<sub>2</sub>-Signals bei 4,0 ppm kommt durch H-D-Kopplung zustande.

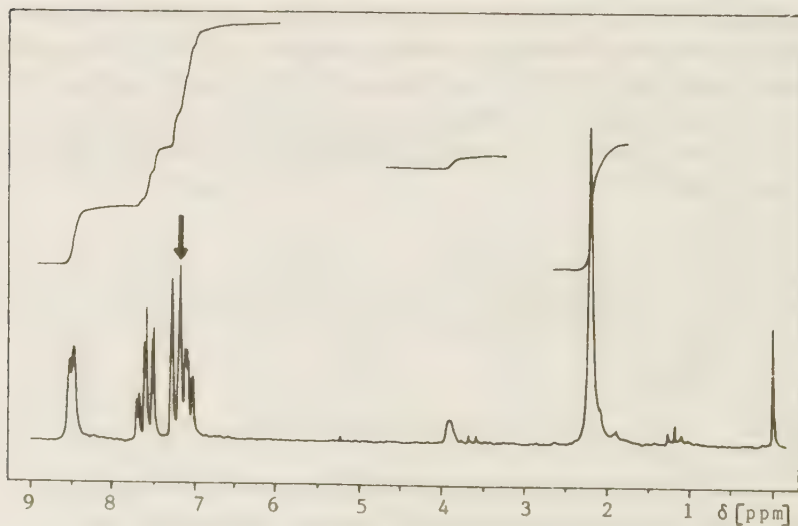


Abb. 2.5 NMR-Spektrum von 2-pic-CD<sub>2</sub> (Raumtemperatur, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS)  
Die mit einem Pfeil markierte Resonanz des 3-Protons im Pyridinring reagiert empfindlich auf den CH<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>-Austausch.



Gruppe wurde für den Verwendungszweck im Rahmen der Untersuchung des Isotopeneinflusses auf den Spinübergang als ausreichend angesehen. Statistische Austauschprozesse erfordern zur Erzielung eines hohen Reinheitsgrades einen stark ansteigenden Aufwand an Zeit und Material, der in diesem Fall nicht gerechtfertigt erschien.

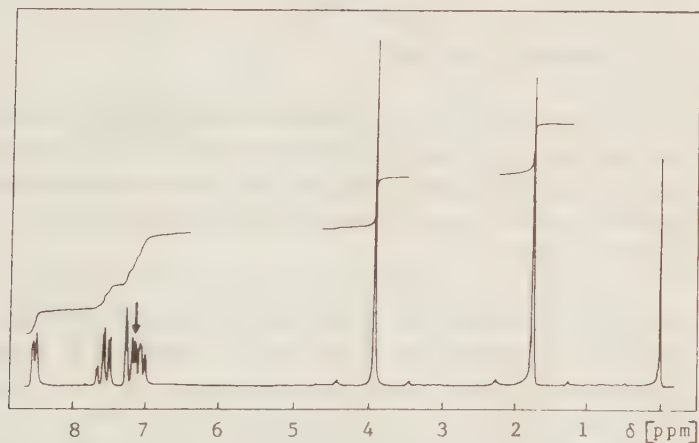


Abb. 2.6 NMR-Spektrum von 2-pic (Raumtemperatur, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , innerer Standard TMS)

Die mit einem Pfeil markierte Resonanz des 3-Prottons im Pyridinring reagiert empfindlich auf den  $\text{CH}_2/\text{CD}_2$ -Austausch.

Der Vergleich des NMR-Spektrums von 2-pic- $\text{CD}_2$  (Abb. 2.5) mit dem Spektrum von käuflichem 2-pic (Abb. 2.6) zeigt, daß das Multiplett der Protonen des Pyridinrings praktisch unverändert ist, mit Ausnahme eines Dubletts mit Schwerpunkt bei 7,25 ppm, dessen Intensitätsverhältnis verändert ist (siehe die mit Pfeil markierten Peaks in Abb. 2.5 bzw. 2.6). Dieses Dublett ist der Resonanz des Protons in 3-Stellung zuzuordnen /PRE 76/. Da das Intensitätsverhältnis der Resonanzen in 6-, 4- und 3/5-Stellung des Pyridinrings in 2-pic und 2-pic- $\text{CD}_2$  keine meßbaren Unterschiede aufweist, kommt ein Isotopenaus-



tausch am Pyridinring als Ursache nicht in Betracht. Vielmehr deutet der genaue Vergleich der Spektren darauf hin, daß das betreffende Dublett in 2-pic-CD<sub>2</sub> geringfügig zu höherem Feld verschoben ist und die Überlagerung mit einer benachbarten Resonanz des Protons in 5-Stellung zu einer scheinbaren Intensitätserhöhung führt.

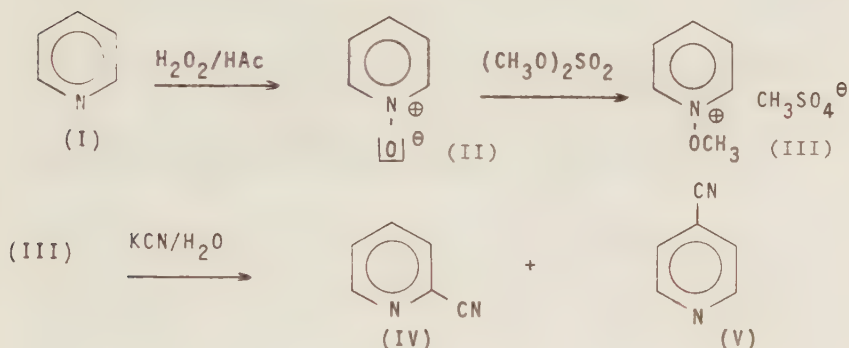
#### 2.2.1.5 2-pic-pyD<sub>3</sub>, 2-pic-pyD<sub>4</sub>

Bei der Präparation der am Pyridinring deuterierten Liganden konnte von keiner der Literaturvorschriften zur Darstellung von 2-Picolylamin ausgegangen werden, da in allen publizierten Verfahren bereits 2-substituierte Pyridinderivate als Ausgangsmaterial dienen.

Die Einführung von Deuterium in den bereits substituierten Pyridinring ist jedoch stark erschwert, da einerseits wegen der geringen Reaktivität dieses Heteroaromaten die bei Benzol mögliche Behandlung mit D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keinen Erfolg bringt und andererseits bei der zur Herstellung von Deuteropyridin verwendeten Umsetzung von Pyridin mit D<sub>2</sub>O/Pd bei 225° C /COR 53/ in Anbetracht der hohen Temperatur und langen Reaktionsdauer von mindestens einer Woche die Wahrscheinlichkeit einer hydrogenolytischen Abspaltung von Seitenketten groß ist.

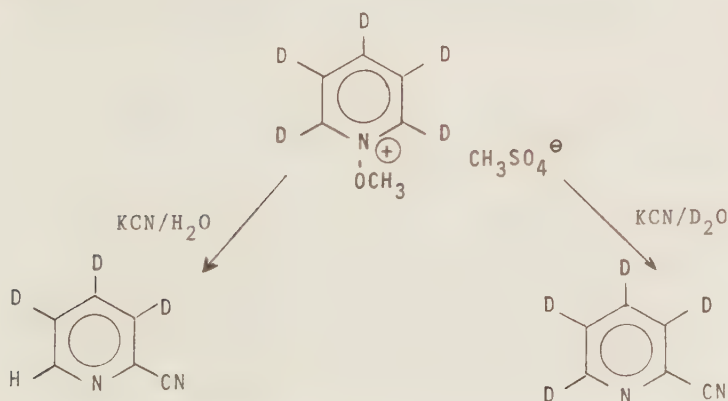
Ausgangspunkt der Synthese war deshalb das käufliche Pyridin-d<sub>5</sub> (Fa. Ega, Steinheim, 99 % D). Ein Angriff auf den Pyridinring in 2-Stellung ist bevorzugt nukleophil möglich /THO 61/. Die klassische Methode zur Herstellung der Pyridin-Kohlenstoff-Bindung ist die von Ziegler und Zeiser beschriebene Umsetzung mit Lithiumalkylen oder -arylen mit Pyridin /ZIE 31/. Das so zugängliche 2-Methylpyridin-d<sub>4</sub> kann jedoch nur über eine Folge mehrerer Reaktionsschritte in das gewünschte Amin überführt werden. Sinnvoller ist des-

halb die direkte Verknüpfung der CN-Gruppe mit dem Pyridinring, die auf folgendem Weg möglich ist /FEE 59/:

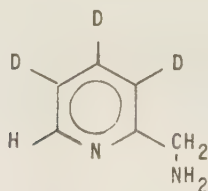


Nach Abtrennung des 4-Cyanopyridins kann das als Hauptprodukt gebildete 2-Cyanopyridin zum 2-Picolylamin reduziert werden.

Diese Reaktionsfolge ermöglicht bei Verwendung von Pyridin- $\text{d}_5$  auf einfache Weise die Darstellung von unterschiedlich markierten Produkten:

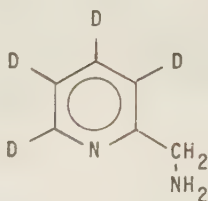


Die Cyanopyridine werden mit Chrom(II)acetat nach Graf /GRA 36/ zu den Endprodukten



2-pic-pyD<sub>3</sub>

bzw.



2-pic-pyD<sub>4</sub>

reduziert.

a) 2-pic-pyD<sub>3</sub>

Pyridin-d<sub>5</sub> wurde nach Ochiai /OCH 53/ mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) in Eisessig in 82 % Ausbeute in das N-Oxid überführt, das destillativ gereinigt wurde (Kp. 99° C, 2 Torr) und gemäß dem NMR-Spektrum frei von Protonen war.

5 g Pyridinoxid-d<sub>5</sub> (0,05 m) wurden entsprechend der Vorschrift von Feely und Beavers /FEE 59/ durch Umsetzung mit Dimethylsulfat in das quartäre Salz überführt. Ohne vorherige Isolierung des Salzes wurden einige ml H<sub>2</sub>O zugesetzt und 4,9 g KCN (0,08 m), gelöst in wenig H<sub>2</sub>O, unter Eiskühlung zugetropft. Die Mischung wurde 1 Stunde bei -5° C und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produktgemisch wurde mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert und nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels säulenchromatographisch getrennt. Die verwendete Säule von 70 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser erlaubte die Aufarbeitung des gesamten Ansatzes in einem Durchlauf (Füllmaterial Kieselgel 60 (70 - 230 mesh, Nr. 7734, Fa. Merck, Darmstadt), Laufmittel Benzol/Essigester 1:1).

Die Ausbeute an markiertem 2-Cyanopyridin betrug nach Destillation 1,7 g (32 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte Pyridinoxid).

Die Gesamtausbeute sowie das Verhältnis von 2- zu 4-Cyanopyridin werden bei dieser Reaktion durch Sauerstoffeinwirkung stark verringert. Es wurde deshalb streng unter Schutzgas und mit  $O_2$ -freien Lösungsmitteln gearbeitet.

Die Reduktion des deuterierten 2-Cyanopyridins wurde nach Graf /GRA 36/ mit Chrom(II)acetat in alkalischer Lösung durchgeführt. Das Chromacetat wurde nach Jander /JAN 70/ hergestellt. Zur Reduktion wurden unter  $H_2$ -Schutzgas 1,7 g 2-Cyanopyridin (0,016 m) und 13 g Chrom(II)acetat-Dihydrat (0,063 m) in siedendem,  $O_2$ -freiem  $H_2O$  durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Kalilauge zur Reaktion gebracht. Das gebildete Amin wurde aus der stark alkalischen  $Cr(OH)_3$ -Suspension durch Wasserdampfdestillation isoliert und nach Anreicherung über die Stufe des Hydrochlorids durch Vakuumdestillation gereinigt. Es wurden 1 g deuteriertes 2-Picolylamin gewonnen, was 56 % Ausbeute im Reduktionsschritt entspricht. Die Gesamtausbeute, bezogen auf das eingesetzte Pyridin- $d_5$ , betrug 15 %.

Das NMR-Spektrum des so hergestellten Liganden (Abb. 2.7) zeigt überraschenderweise neben den Singulets der  $NH_2$ - und der  $CH_2$ -Gruppe (ca. 2 bzw. 4 ppm) noch ein Signal bei 8,55 ppm, wie es für ein Proton in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff des Pyridinrings zu erwarten ist /PRE 76/. Da Pyridin- $d_5$  in die Reaktion eingesetzt worden war, mußte es in deren Verlauf zu einem quantitativen Austausch des  $\alpha$ -ständigen Deuteriums durch Wasserstoff gekommen sein, wie aus dem Intensitätsverhältnis von 1:2 der Peaks bei 8,55 ( $\alpha$ -H) und 4 ppm ( $CH_2$ ) hervorgeht.

Ein weiterer Austausch hat hingegen nicht stattgefunden (das Signal bei 7,35 ppm ist eindeutig der  $\text{CHCl}_3$ -Verunreinigung des  $\text{CDCl}_3$  zuzuschreiben /WIL 71/). Somit ist das Produkt als 2-pic-pyD<sub>3</sub> zu formulieren:

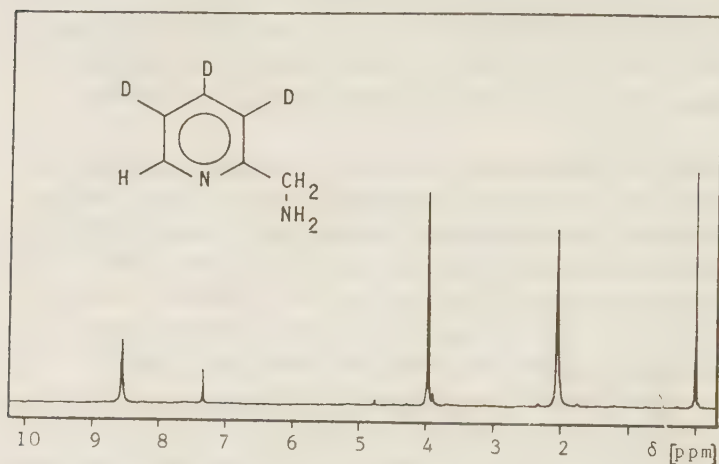


Abb. 2.7 NMR-Spektrum des 2-pic-pyD<sub>3</sub> (Raumtemperatur, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , innerer Standard TMS)

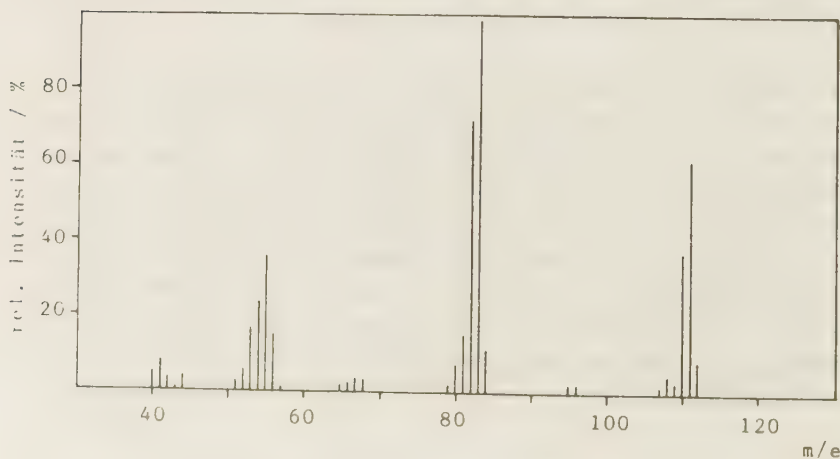
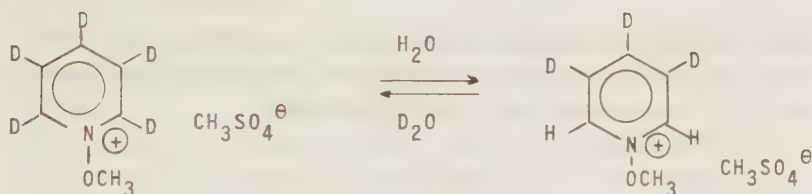


Abb. 2.8 Massenspektrum von 2-pic-pyD<sub>3</sub>

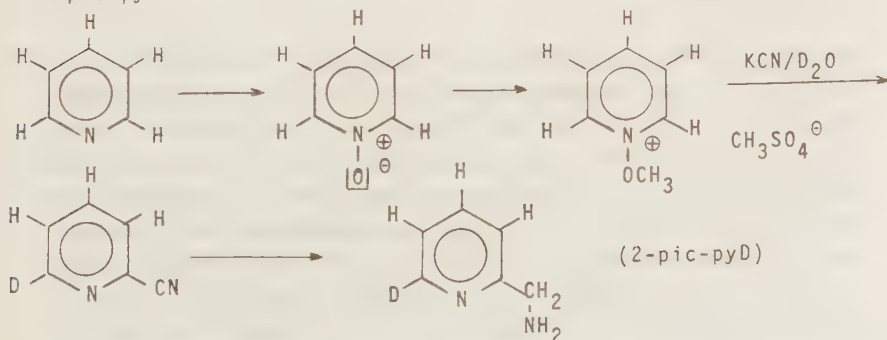
Das Massenspektrum der Verbindung (Abb. 2.8) zeigt den Molekülpeak bei  $m/e = 111$ . Die normalerweise (siehe Abb. 2.2a) mit Schwerpunkt bei  $m/e = 80$  auftretende Peakgruppe ist um 3 Masseneinheiten erhöht, was in völliger Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur steht.

Die Überprüfung des Reaktionsweges ergab eindeutig, daß der Austausch bereits bei Zugabe von  $H_2O$  zum quartären Salz des Pyridinoxids stattfindet:



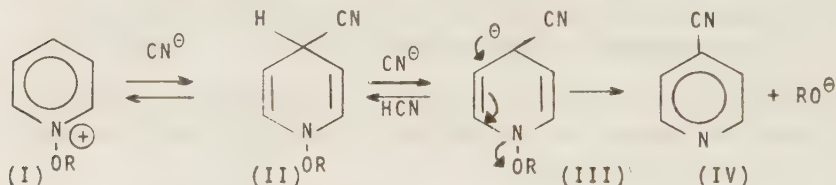
Offenbar ist der Wasserstoff in Nachbarschaft zum positiven Stickstoff durch den Elektronenzug sauer genug, um mit einem Überschuß an  $H_2O$  bzw.  $D_2O$  in kurzer Zeit quantitativ auszutauschen.

Zur Vermeidung dieser Reaktion muß deshalb bei der Darstellung des Cyanopyridins in  $D_2O$  gearbeitet werden. In der Tat wurde auf diesem Weg 2-pic-pyD<sub>4</sub> (s.u.) hergestellt. Andererseits bietet dieser Austausch einen selektiven Weg zu 2-pic-pyD:

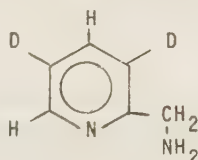


Diese Verbindung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Sie könnte jedoch für Festkörper-NMR-Untersuchungen zum Spinübergang von Interesse sein (siehe Kap. 4.2).

Die Tatsache, daß nur in 2/6-, nicht jedoch in 4-Stellung des Pyridinrings ein Deuteriumaustausch erfolgte, obwohl auch 4-Cyanopyridin als Reaktionsprodukt entsteht, läßt gewisse Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu. Von Feely und Beavers /FEE 59/ war folgender Ablauf formuliert worden:



Lägen diese Gleichgewichtsreaktionen vor, müßte unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen ein Produkt entstehen, das in 6- und 4-Stellung Protonen enthält:



Diese Verbindung wird aber nicht gefunden. Somit müssen entweder die Bindung des Cyanids (I  $\rightarrow$  II) oder die Ablösung des Protons (II  $\rightarrow$  III) oder aber beide Reaktionen irreversibel sein.

#### b) 2-pic-pyD<sub>4</sub>

Diese Verbindung kann analog zu 2-pic-pyD<sub>3</sub> hergestellt werden, wenn bei der Bildung der Nitrile in D<sub>2</sub>O statt H<sub>2</sub>O gearbeitet wird. Für die weitere Reduktion zum Amin kann wieder H<sub>2</sub>O als Lösungsmittel verwendet werden. Aus 2 Ansätzen à 5 g Pyridin-d<sub>5</sub>-Oxid wurden auf diesem Weg 0,640 g 2-pic-pyD<sub>4</sub> hergestellt. Dies entspricht einer Gesamtausbeute von 6 %, bezogen auf das eingesetzte Pyridin. Das NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 2.9) beweist durch das Fehlen der Resonanz des  $\alpha$ -Protons bei 8,5 ppm (siehe Abb. 2.7) eindeutig die vollständige Deuterierung des Pyridinrings (Signal bei 7,35 ppm: CHCl<sub>3</sub>-Spuren). Dieser Schluß wird durch das Massenspektrum

bestätigt, in dem der Molekülpeak jetzt bei  $m/e = 112$  auftritt (Abb. 2.10).

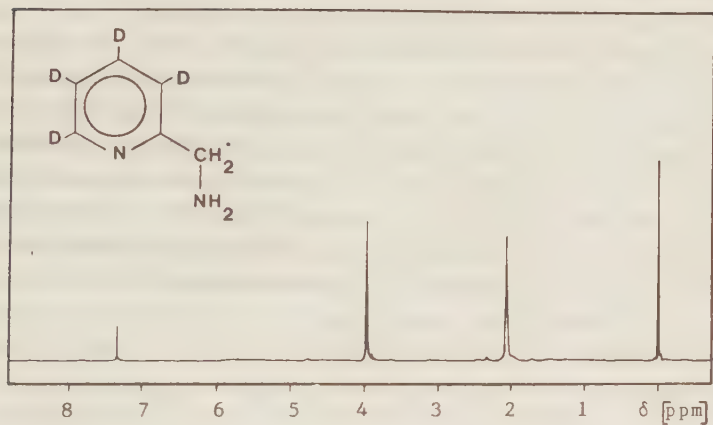


Abb. 2.9 NMR-Spektrum von 2-pic-pyD<sub>4</sub> (Raumtemperatur, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, innerer Standard TMS)

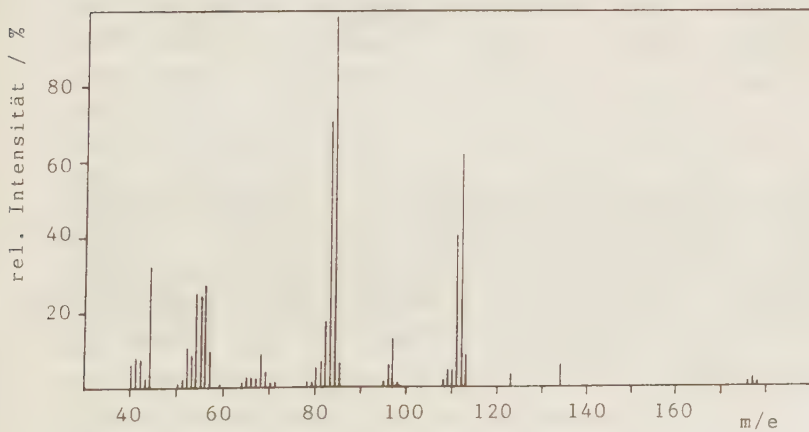


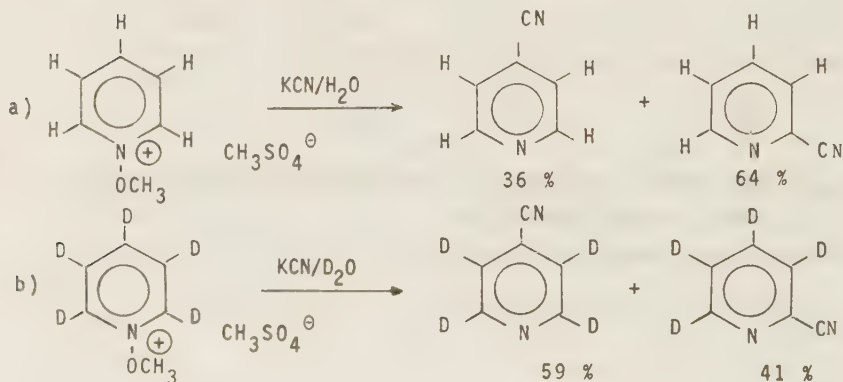
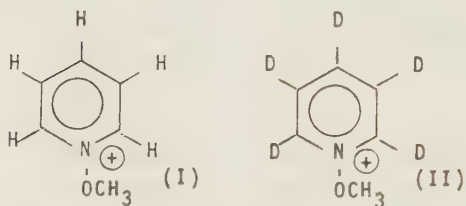
Abb. 2.10. Massenspektrum von 2-pic-pyD<sub>4</sub>



Die gegenüber der Darstellung von 2-pic-pyD<sub>3</sub> stark verringerte Ausbeute an 2-pic-pyD<sub>4</sub> ist zumindest zu einem großen Teil auf einen interessanten Isotopeneffekt zurückzuführen:

Während bei der Umsetzung sowohl von (I) als auch von (II) mit

KCN in H<sub>2</sub>O stets überwiegend das hier gewünschte 2-Cyanopyridin entsteht, verschiebt sich das Verhältnis bei der Umsetzung von (II) in D<sub>2</sub>O zugunsten des 4-Cyanopyridins:



Die unterschiedlichen Ausbeuteverhältnisse weisen darauf hin, daß vermutlich die Ablösung des Wasserstoffs in 2- bzw. 4-Stellung des Rings den kinetisch limitierenden Schritt der Reaktion darstellt. Dabei wird durch Deuterierung die Substitutionsgeschwindigkeit in 2-Stellung offenbar stärker verringert als in 4-Stellung.

### 2.2.2 Präparation und Eigenschaften der verwendeten Komplexe

Mit wenigen Ausnahmen wurden alle untersuchten Komplexe durch stöchiometrische Umsetzung der entsprechenden Metallhalogenide und Liganden in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt. In einigen Fällen wurden deuterierte Solvatomoleküle durch Umkristallisieren des nicht deuterierten Ausgangskomplexes aus dem entsprechenden isotoopenmarkierten Lösungsmittel in das Kristallgitter der Verbindung eingeführt. Alle Umsetzungen wurden in der bereits früher /KÖP 78/ beschriebenen Glove-Box unter Argon-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Einbringen in die Box entgast sowie über Molekularsieb  $3 \text{ \AA}$  getrocknet. Wasserfrei eingesetzte Metallhalogenide wurden aus den hydratisierten Vorstufen durch Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  gewonnen.

Die Komplexe fallen bei der Reaktion im allgemeinen als sehr feinkristalliner Niederschlag an. Nach Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum entsteht die im folgenden als "Rohprodukt" bezeichnete Herstellungsstufe. Es wurde durchweg festgestellt, daß die Komplexe auch in dieser Form bereits einwandfreie Mössbauer-Spektren liefern. Die Spinübergangssysteme mit hohem Eisenanteil zeigten jedoch als Rohprodukt nur schlecht reproduzierbare Spinübergänge. Das Verhalten langsam gezüchteter größerer Kristalle kann zuverlässiger gemessen werden, doch sind solche Kristalle andererseits für Mössbauer-Messungen weniger geeignet, da mit ihnen ein Absorbertopf von  $2 \text{ cm}^2$  Grundfläche und ca. 2 mm Höhe nicht lückenlos in gleichmäßiger Schicht belegt werden kann. Ungleichmäßige Schichtdicke wirkt sich bei Mössbauer-Messungen in einer Überlagerung von Spektren unterschiedlicher Intensität und Linienbreite aus, die nicht mehr einwandfrei auswertbar sind. Da die Kristalle keinesfalls zerrieben werden durften, um den Spinübergang nicht zu beeinflussen (s. folgendes Kapitel), wurde eine Methode gesucht, in reproduzierbarer, schonender Weise kleine Kristalle herzustellen, die für Mössbauer-Messungen gut geeignet sind.

Es zeigte sich, daß dazu die Ausfällung der Komplexe aus ethanolischer oder methanolischer Lösung mit tiefsiedendem Petrolether (Siedebereich  $40^{\circ} - 60^{\circ} \text{ C}$ ) geeignet ist. Dazu wird in die heiße Lösung des Komplexes unter starkem Rühren rasch Petrolether eingetropft. In der ersten Phase kommt es dabei durch die Verdampfungswärme der tiefsiedenden Kohlenwasserstoffe lediglich zu einer schnellen Abkühlung der Lösung, so daß zahlreiche Kristallkeime entstehen. In der Folge löst sich zunehmend Petrolether im Alkohol, was die Lösungseigenschaften des Gemisches für den Komplex verringert. Es entstehen auf diese Weise zahlreiche kleine Kristalle in praktisch quantitativer Ausbeute. Das Spinübergangsverhalten der so hergestellten Proben war charakteristisch für Kristalle guter Qualität und im Hinblick auf den Vergleich mit isotoopenmarkierten Verbindungen völlig ausreichend reproduzierbar.

Bis auf eine Ausnahme wurde dieses Fällungsverfahren auf Mischkristalle nicht angewendet, da der Spinübergang bei den hier untersuchten Systemen mit kleinem Eisengehalt ( $< 5\%$ ) sehr flach verläuft und durch kleine Schwankungen bei der Probenpräparation kaum beeinflusst wird.

Die Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ;  $\text{Sol} = \text{EtOH}, \text{MeOH}$ ), ihre isotoopenmarkierten Derivate sowie ihre Mischkristalle sind ausnahmslos gegen Wasser empfindlich. Die Eisenkomplexe gehen dabei in den entsprechenden Komplex mit  $\text{Sol} = 2 \text{ H}_2\text{O}$  über /SOR 77/,  $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wird in Ethanol mit nur 5 - 10 % Wassergehalt in eine Verbindung der vermutlichen Zusammensetzung  $[\text{Zn}(\text{2-pic})_2\text{Cl}_2]$  überführt (Elementaranalyse: 41,3 % C, 4,8 % H, 16,2 % N, berechnet: 40,9 % C, 4,5 % H, 15,9 % N).

2.2.2.1  $[\text{FeL}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  (Sol = EtOH, MeOH; L = 2-pic,  
2-pic- $^{15}\text{N}$ , 2-pic- $\text{CD}_2$ , 2-pic- $\text{pyD}_3$ )

Alle Komplexe dieses Typs wurden nach dem von Sorai et al. /SOR 76/ angegebenen Verfahren aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 2-Picolylamin bzw. den isotopensubstituierten Derivaten hergestellt. Ihre Reinheit wurde durch Elementaranalyse und Mössbauer-Spektroskopie überprüft. Es wurden sowohl Rohprodukte als auch grobkristalline, überwiegend jedoch mit Petrolether gefällte Proben untersucht.

An dem im Mittelpunkt der Untersuchungen stehenden Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurden eine Reihe von Eigenschaften bestimmt, aus denen sich Hinweise zur Handhabung und Mössbauer-spektroskopischen Reinheitsprüfung ergeben:

1. Während der Komplex gegenüber feuchtem Sauerstoff außerordentlich empfindlich ist, zeigten Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen, daß selbst bei wochenlanger Einwirkung von sorgfältig getrocknetem, reinem Sauerstoff keine meßbaren Veränderungen eintreten. Wasser übt bei der Oxidation offenbar eine stark beschleunigende Wirkung aus.

Diffundieren Wasser und Sauerstoff durch den Absorbertopf aus Plexiglas, kommt es zunächst zur Bildung eines Produktes mit einer Isomerieverschiebung (relativ zu Eisen) von 0,46 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 1,55 mm/s (90 K). Bei weitergehender Zersetzung entsteht schließlich ein Komplex mit einer Isomerieverschiebung von 0,53 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 1,80 mm/s (78 K). Es zeigte sich, daß auch kleine Mengen von Oxidationsprodukten den Spinübergang des restlichen Materials deutlich verändern.

2. Grundsätzlich muß bei der Handhabung der Kristalle starker mechanischer Druck, der Scherkräfte hervorrufen könnte, vermieden werden. Dies ist besonders beim Hantieren mit Geräten zu beachten, die über kleine Flächen auf die Substanz einwirken (z.B. Spatel und Löffel). In allen untersuchten Fällen führte dies zu einer Abflachung des Spinübergangs (s. Kapitel 3.2.1). Ebenso ergab das intensive Vermischen des Komplexes mit Füllmaterial wie Graphit oder MgO eine erhebliche Verschlechterung der Ergebnisse.
3. Das mehrfache, rasche Durchlaufen der Spinübergangstemperatur führt dagegen zu keiner meßbaren Veränderung des Spinwechselverhaltens. Zur Prüfung dieser Frage wurde eine Probe des Rohproduktes von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und etwa 20 mal in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und wieder aufgewärmt. Die anschließende Mössbauer-spektroskopische Untersuchung des Spinübergangs ergab keine Hinweise auf Abweichungen gegenüber unbehandelten Proben.
4. Wie thermogravimetrisch (Sartorius-Thermowaage Typ 4411) festgestellt wurde, entspricht das Zersetzungsverhalten von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  weitgehend dem des bereits früher untersuchten analogen Kobaltkomplexes /KÖP 78/. Unter Inertgas ist der Komplex bis etwa  $100^\circ \text{C}$  thermisch stabil, ab etwa  $150^\circ \text{C}$  erfolgt starke Zersetzung unter Abgabe von Ligand und Ethanol, die zur Bildung von mindestens drei verschiedenen HS-Komplexen führt (I : IS = 1,10 mm/s, QS = 3,80 mm/s; II : IS = 1,14 mm/s, QS = 3,02 mm/s; III : IS = 1,12 mm/s, QS = 2,41 mm/s; 120 K, relativ zu natürlichem Eisen).

2.2.2.2  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}, \text{CD}_3\text{OH}$ )

In beiden Fällen wurden die mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}$  hergestellten Komplexe im zwei- bis dreihundertfach-molaren Überschuß von deuteriertem Alkohol (Fa. Roth, Karlsruhe) heiß gelöst und mit Petrolether ausgefällt. Die Reinheit der Produkte wurde elementaranalytisch und Mössbauer-spektroskopisch abgesichert.

2.2.2.3  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$

Der Komplex wurde aus  $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 2-pic-ND<sub>2</sub> (siehe Kapitel 2.2.1.3) in EtOD (Fa. Merck, Darmstadt) hergestellt. Das Rohprodukt wurde aus EtOD umkristallisiert. Die für die Mössbauer-Untersuchung bestimmte Probe wurde aus dem grobkristallinen Produkt durch Lösen in heißem EtOD und Ausfällen mit Petrolether hergestellt.

Insgesamt wurden für etwa 1 Millimol Komplex 600 Millimol EtOD verwendet, so daß der quantitative Austausch der noch verbliebenen  $\text{NH}_2$ -Protonen sichergestellt war.

2.2.2.4  $[\text{}^{57}\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}, x = 0,009 \text{ und } 0,042$

Beide Mischkomplexe wurden parallel aus  $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZnCl}_2$  durch Zugabe von 2-Picolylamin (10 % Überschuß) in Ethanol hergestellt. Die für beide Präparate benötigte Menge  $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  war vorher in Ethanol gelöst worden und wurde entsprechend dem geplanten Konzentrationsverhältnis auf beide Ansätze aufgeteilt. Die Niederschläge wurden 48 Stunden in der Reaktionslösung gerührt, dann abgesaugt, mehrfach mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Für die Messungen wurden die so erhaltenen Rohprodukte eingesetzt. Der Eisengehalt der Präparate wurde nach Zerstörung der organischen Substanz mit  $\text{HNO}_3$  bei  $170^\circ \text{C}$  (Druckaufschlußgefäß der Fa. Berghof GmbH, Tübingen) photometrisch mit Phenanthrolin bestimmt.

2.2.2.5  $[^{57}\text{Fe}_{0,029}\text{Zn}_{0,971}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$

Dieser Mischkomplex wurde aus  $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{2-pic-ND}_2$  (70 %  $\text{ND}_2$ , s. Kapitel 2.2.1.3) in EtOD hergestellt. Das Rohprodukt wurde in heißem EtOD gelöst und der Komplex durch langsame Zugabe von Petrolether ausgefällt. In dieser Mischung (EtOD und Petrolether im Verhältnis 3 : 2) wurde der Niederschlag noch etwa 40 Stunden gerührt, danach abgesaugt, mit EtOD gewaschen und getrocknet. Der Eisengehalt wurde wie in Kapitel 2.2.2.4 geschildert bestimmt.

Die im Verlauf der Reaktion verwendete molare Menge an deuteriertem Alkohol überstieg die des hergestellten Komplexes um das etwa 800-fache, so daß ein praktisch quantitativer Austausch der im Liganden noch verbliebenen  $\text{NH}_2$ -Protonen sichergestellt war.

2.2.2.6  $[^{57}\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$   
(L = 2-pic, 2-pic- $^{15}\text{N}$ ;  $x = 0,022$ )

Bei der Herstellung dieser beiden Mischkomplexe kam es entscheidend darauf an, in beiden Systemen identische Eisenkonzentrationen zu erzielen. Dazu wurden 150 mg  $\text{ZnCl}_2$  ( $1,1 \cdot 10^{-3}$ ) und 6,1 mg  $^{57}\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ( $3,7 \cdot 10^{-5}$  m) in 10 ml Ethanol gelöst. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde mit 220 mg ( $2 \cdot 10^{-3}$  m) 2-pic, die andere Hälfte mit ebenfalls 220 mg 2-pic- $^{15}\text{N}$  versetzt. Nach Bildung der Komplexe wurden die Reaktionsmischungen noch etwa 24 Stunden gerührt.

Für die Messungen wurden die Rohprodukte eingesetzt. Der Eisengehalt wurde wie in Kapitel 2.2.2.4 beschrieben ermittelt. Für den 2-pic bzw. 2-pic- $^{15}\text{N}$  enthaltenden Komplex ergab sich  $x = 0,0221$  bzw.  $x = 0,0224$ .



## 2.3 Angewendete Meßverfahren

### 2.3.1 NMR- und Ferninfrarot-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der verwendeten Liganden wurden mit dem Fouriertransform-NMR-Spektrometer WP 80 der Firma Bruker (Karlsruhe) aufgenommen. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard.

Für die Messung der Ferninfrarotspektren der präparierten Komplexe wurde das Fouriertransform-Spektrometer IFS 113 der Firma Bruker eingesetzt. Die Probensubstanzen wurden in feinkristalliner Form (mit Petrolether gefällt, siehe Kapitel 2.2.2) mit Polyethylenpulver vermischt und mit ca. 6 kbar gepreßt. Bis auf das Einsetzen der Preßlinge in das Spektrometer erfolgten alle Schritte der Messung unter Argon oder im Vakuum.

### 2.3.2 Messung und Auswertung der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetische Suszeptibilität des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurde mit dem FONER-Magnetometer Modell 155 der Firma Princeton Applied Research (Princeton, New Jersey, USA) im Temperaturbereich zwischen 70 und 300 K bestimmt (Heliumkryostat der Firma Cryovac) /\*/. Das Gerät mit den daran vorgenommenen Verbesserungen sowie das zur Auswertung der Messungen entwickelte Programm sind in der Dissertation von E.W. Müller /MÜL 82/ ausführlich beschrieben. Die diamagnetische Korrektur wurde

---

/\*/ Herrn Dipl.-Chem. C.P. Köhler danke ich herzlich für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen.



aus der bei  $[\text{Zn}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gemessenen Suszeptibilität von  $-460 \cdot 10^{-6}$  emu/mol abgeleitet. Die Temperaturabhängigkeit der HS-Suszeptibilität wird durch das Curie-Gesetz beschrieben, das für pulverförmige Eisen (II)-Komplexe im untersuchten Temperatur- und Feldstärkebereich in sehr guter Näherung gilt /MAB 73/. Die Temperaturfunktion wurde auf 100 % HS-Anteil bei Raumtemperatur normiert. Für den LS-Zustand wurde aufgrund früherer Messungen /KÖH 82/ ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus von  $300 \cdot 10^{-6}$  emu/mol angenommen.

### 2.3.3 Messung und Auswertung der spezifischen Wärme

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck wurde im Bereich des Spinübergangs an grobkristallinen Proben von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  sowie  $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestimmt. Die Messungen wurden von Prof. E. Gmelin mit einem Perkin-Elmer-Gerät am Max-Planck-Institut für Festkörperphysik in Stuttgart durchgeführt. Aus den Meßkurven wurden in kleinen Temperaturschritten  $C_p$ -Werte entnommen. Aus den Flächen unter den Kurven  $C_p(T)$  bzw.  $C_p/T$  (T) wurden die Enthalpie- und Entropieänderungen der untersuchten Systeme als Funktion der Temperatur bzw. des HS-Anteils bestimmt.

### 2.3.4 Kristallstrukturuntersuchungen

Unter Anleitung von Prof. Dräger (Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz) wurden an den Komplexen  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD-4 der Firma Enraf-Nonius, Delft/Holland) Kristallstruktur-Untersuchungen durchgeführt.

---

Herrn Dipl.-Chem. Dr. N. Kleiner danke ich herzlich für seine Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeiten.

#### 2.3.4.1 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten

In Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. E. Meißner wurde an beiden genannten Komplexen die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten im Bereich von etwa 110 K bis Raumtemperatur bestimmt.

Zum Schutz vor Oxidation wurden die Einkristalle in Glaskapillaren eingeklebt. Es wurde überprüft, daß der verwendete 2-Komponenten-Kleber zu keinen Mössbauer-spektroskopisch nachweisbaren chemischen Veränderungen der Komplexe führte.

Für die Messungen unterhalb Raumtemperatur wurden die Kristalle durch einen kalten Stickstoffgasstrom abgekühlt, dessen Temperatur durch eine Heizung eingestellt werden konnte. Eine automatische Regelung der Heizleistung zur Einhaltung eines Temperatursollwertes war bei dieser ebenfalls von der Firma Enraf-Nonius gelieferten Kryoeinrichtung jedoch nicht möglich. Ein Vereisen der Kapillare in Höhe der Kristallposition wurde durch einen warmen, den kalten Gasstrom konzentrisch einhüllenden Stickstoffmantel vermieden. Ferner wurde in der Umgebung des Goniometerkopfes der Wasserdampfgehalt der Luft durch Kieselgel herabgesetzt. Durch diese Maßnahmen waren auch die hier untersuchten, empfindlichen Verbindungen über mehr als eine Woche hinweg haltbar. Nach dem Abschluß der Messungen trat bei Raumtemperatur allerdings sehr rasche Zersetzung ein. Mit der verfügbaren Kühleinrichtung war eine Temperatur von minimal etwa 110 K erreichbar. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, das in den kalten Gasstrom montiert war. Dieser Meßfühler war vor der Meßserie durch ein weiteres Thermoelement kalibriert worden, das an die Kristallposition in den Gasstrom gebracht worden war. E. Meißner fand beim spä-

teren quantitativen Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  mit dem durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen bestimmten temperaturabhängigen HS-Anteil eine gegenüber dem FONER-Magnetometer um 2 - 3 K höhere Temperaturanzeige des hier verwendeten Meßfühlers /MEI 82/. Außerdem ergaben sich Hinweise auf Temperaturfluktuationen am Kristall von etwa  $\pm 1$  K bei 120 K, die zu einer gewissen Verschmierung des röntgenographisch gemessenen Spinübergangs führten.

Die Gitterkonstanten und damit auch die Volumina der Elementarzellen beider Verbindungen wurden durch ein least-squares-Verfahren aus 25 automatisch zentrierten Reflexen bei 20 - 30 verschiedenen Temperaturen bestimmt. Alle Messungen wurden mit monochromatisierter Mo-Strahlung durchgeführt (Graphit-Einkristallmonochromator,  $\lambda = 71,069$  pm). Für die Messungen am  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurden zwei verschiedene Kristalle von je etwa 0,5 mm Durchmesser verwendet; die Ergebnisse beider Meßserien stimmten ausgezeichnet überein.

Im Bereich des Spinübergangs von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zeigten einige Reflexe (besonders ausgeprägt  $8\ 0\ \bar{6}$ ,  $3\ 0\ 6$  und  $0\ 0\ \bar{6}$ ) sehr auffällige reversible Intensitätsänderungen, die teilweise zu deren fast völligem Verschwinden führten. Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Phänomens blieb jedoch ergebnislos, da die verfügbare Kühleinrichtung eine genügend exakte Reproduktion einzelner Temperaturen nicht zuließ. Möglicherweise sind die Intensitätsänderungen Folge von Strukturänderungen im Kristallgitter, die in sehr schmalen Temperaturintervallen ablaufen und im Rahmen der durchgeführten Messungen nur zufällig registriert wurden.

Im Gegensatz zu Beobachtungen von Katz und Strouse /KAT 79/ an  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  wurden keine Hinweise auf ein Zerbrechen der Kristalle beim Durchlaufen des Spinübergangs gefunden.

#### 2.3.4.2 Bestimmung der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Nähere Angaben zur Durchführung der Strukturbestimmung sind in der Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Die Meßtemperatur betrug  $113 \pm 1$  K. Der Mössbauer-spektroskopisch bestimmte HS-Anteil liegt in diesem Temperaturintervall zwischen 23 % und 40 % (siehe Kap. 3.2.1).

Zur Intensitäts- und Orientierungskontrolle wurden in regelmäßigen Abständen 3 Standardreflexe (2 13 4, 3 0 6, 8 0  $\bar{6}$ ) gemessen. Dabei zeigten sich starke Schwankungen der Intensität, wie sie ähnlich bereits bei der Gitterkonstantenbestimmung im Spinübergangsbereich (s.o., Kap. 2.3.4.1) aufgetreten waren.

Es ist zu vermuten, daß die Ursache für diese Instabilität in Temperaturfluktuationen am Kristall und dadurch bedingten Änderungen des HS-Anteils liegt. Eine deutlich verbesserte Temperaturstabilität wäre nur über eine Neukonstruktion der Kryoeinrichtung möglich gewesen, was außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Wegen der vermutlich überwiegend zufälligen Natur der beobachteten Intensitätsschwankungen wurde für die Intensitätskorrektur der gesammelten Daten die Ausgleichsgerade durch alle Standardreflexe gewählt. Zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden sowie zur Intensitäts- und Lorentz-Polarisations-

Tab. 2.1: Daten zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$   
(Temperatur: 113 K)

|                                                                         |                                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallgröße<br>Elementarzelle                                         | ca. 0,5 mm<br>Raumgruppe $P 2_1/c$ , $Z = 4$ ,<br>$a = 10,77(2)$ , $b = 21,65(3)$ , $c = 11,38(2)$ , $\beta = 117,4(1)$           |
| Meßbereich<br>(bis $\sin \Theta \cdot \lambda^{-1} [\text{\AA}^{-1}]$ ) | 0,00650                                                                                                                           |
| insgesamt gemessene<br>unabhängige Reflexe                              | 5393                                                                                                                              |
| Reflexe mit $I < 2 \sigma$                                              | 1098                                                                                                                              |
| Reflexe mit $I > 2 \sigma$                                              | 4295                                                                                                                              |
| Intensitätsverlust<br>während der Messung                               | 11 %                                                                                                                              |
| Ausgleichsfunktion<br>der Standardreflexe                               | ( $I$ = Intensität, $IM$ = mittlere Intensität, $N$ = Reflexnummer + 100)<br>$I = IM \cdot (1,065 - 0,203 \cdot 10^{-4} \cdot N)$ |
| Anzahl der verfeinerten<br>Parameter<br>(Reflexe/Parameter)             | 358 (12)                                                                                                                          |
| Gewichtssetzung *                                                       | $g = 0,000281$                                                                                                                    |
| min. R-Wert *                                                           | 0,092                                                                                                                             |
| min. $R_w$ -Wert *                                                      | 0,094                                                                                                                             |

\* Formeln siehe Text

Korrektur der Daten wurde das Programm CORINC (M. Dräger, Mainz, Honeywell-Bull-Version) verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Reflexe mit einer Intensität  $I < 2 \sigma(I)$  wurden für die Strukturbestimmung nicht verwendet.

Die Strukturberechnung wurde mit Hilfe des Programms SHELX - 76 /SHE 76/ durchgeführt. Als Startwerte wurden die Positionsparameter des Eisens aus der Raumtemperaturmessung von Greenaway et al. /GRE 79/ verwendet. Eine Differenz-fouriersynthese lieferte die näherungsweisen Lagen der Stickstoff- und Chloratome. Im folgenden Zyklus konnten analog alle Kohlenstoffatome sowie der Sauerstoff des Ethanolis lokalisiert werden. Die Verfeinerung der gefundenen Positionen wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung der vollen Matrix durchgeführt. In weiteren Schritten der Rechnung konnten die meisten Wasserstoffpositionen bestimmt und alle übrigen Atome anisotrop verfeinert werden. Für alle Wasserstoffatome wurde ein konstanter Temperaturfaktor von  $0,08 \text{ \AA}^2$  verwendet. In den letzten Schritten der Verfeinerung wurde auch der zur Berechnung des gewichteten Residualwertes

$$R_w = \left( \frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w |F_o|^2} \right)^{1/2}$$

verwendete Gewichtungsfaktor

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o) + g |F_o|^2}$$

durch Variation von  $g$  optimiert /CRU 65/. Die Verfeinerungen konvergierten bei einem R-Wert von 0,092

( $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$ ) bzw. einem  $R_w$ -Wert von 0,094.

Der Versuch, 2 unterschiedliche Positionen für jedes Stickstoffatom mit den für den HS- bzw. LS-Zustand charakteristischen Werten zuzulassen, führte zur Divergenz des Fit-Verfahrens. Die von Katz und Strouse /KAT 79/ explizit berücksichtigte Mischung von HS- und LS-Komplexmolekülen im Kristallgitter mußte im vorliegenden Fall sowohl aus programmtechnischen Gründen als auch wegen der für diesen Zweck nicht ausreichenden Qualität der Daten unterbleiben.

### 2.3.5 Aufnahme und Auswertung der Mössbauer-Spektren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Spinübergänge überwiegend Mössbauer-spektroskopisch untersucht (siehe auch Kap. 1.2). Im folgenden sollen Aufbau und Optimierung der Apparatur, die Bestimmung der Spektrenparameter und deren Reproduzierbarkeit sowie die rechnerische Berücksichtigung der endlichen Absorberdicke dargestellt werden.

#### 2.3.5.1 Aufbau und Optimierung der Meßapparatur

Der prinzipielle Aufbau eines Mössbauer-Spektroskopie-Meßstandes ist in der Literatur ausführlich beschrieben (siehe z.B./GÜT 78/) und soll hier nicht im Detail diskutiert werden. Wesentliche Komponenten der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur waren:

- ein elektromechanischer Antrieb vom Kankleit-Typ / KAN 65/ mit konstanter Beschleunigung (Bau: elektronische Werkstatt des Instituts für Kernphysik der TH Darmstadt),
- ein Proportionalzählrohr (Reuter-Stokes-Rohr,  $\text{Xe/CH}_4$ , 1 atm),
- $^{57}\text{Co/Rh}$ -Quellen (5 bzw. 50 mCi, Fa. Amersham Buchler, Frankfurt; Temperatur: konstant 296 K),
- ein Vielkanalanalysator (400 Kanäle, Typ SA 41, Fa. Intertechnique, Frankreich),
- ein Badkryostat (Typ MD4A, Fa. Oxford Instruments, England), mit flüssigem Stickstoff bzw. flüssigem Helium als Kühlmittel, Temperaturbereich 1,7 bis ca. 350 K

und

- ein Temperaturregler (Typ DTC 500) mit geeichter Siliciumdiode (Typ DT 100 P) der Fa. Lake Shore Cryotronics (USA).

Alle Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Dazu wurden die zu untersuchenden Substanzen unter Argon-Schutzgas in Plexiglas-Absorbentöpfe von  $2\text{ cm}^2$  Grundfläche eingewogen und mit Akrifix 92 (Fa. Röhm, Darmstadt) luftdicht verklebt. Die so vorbereiteten Absorber wurden in einer Kupferhalterung befestigt und in den Kryostaten eingesetzt, wo sie von Heliumgas als Wärmeaustauschmedium umgeben waren (Druck zwischen 1 und 20 Torr). Der Absorbentopf war mit Heizwicklung und Siliciumdiode versehen und ermöglichte in Verbindung mit dem Temperaturregler die Einstellung beliebiger Temperaturen zwischen 1,7 K und ca.



350 K mit einer Reproduzierbarkeit von ca. 0,1 K (s.u.). Infolge der hohen Wärmekapazität des Kupferblocks war die Temperatur in der Umgebung der Probe nach kurzer Einstellzeit stabil. Es wurden keine Temperaturfluktuationen von mehr als ca. 0,05 K festgestellt.

Die Temperatureichung der Diode wurde mit einer zweiten Siliciumdiode überprüft, die ihrerseits mit einem geeichten Platinwiderstand (Minco Products Typ S 10959-2) im FONER-Magnetometer (siehe Kap. 2.3.2) kalibriert worden war. Die festgestellten Abweichungen lagen bei durchschnittlich 0,5 K /RÖH 79/.

In seiner ursprünglichen Version bestand der Absorberhalter aus einem frei hängenden, dünnwandigen Edelstahlrohr, das am unteren Ende einen Kupferblock mit einer Bohrung zur Aufnahme des Absorbers sowie Diode und Heizwicklung trug. Eine feste mechanische Verbindung mit dem Kryostaten bestand nur im oberen Teil durch einen vakuumdichten Flansch. Eine Reihe von schlecht auswertbaren Spektren führte im Verlauf der vorliegenden Arbeit zu der Vermutung, daß die Vibrationen des Antriebs durch den gemeinsamen Metallrahmen über den Kryostaten auf den Absorberhalter übertragen wurden und dort störende Schwingungen des Kupferblocks mit dem darin befindlichen Absorber auslösten. Der Vergleich des Hyperfeinspektrums einer  $\alpha$ -Eisen-Folie, die außen am Kryostaten angebracht war, mit dem Spektrum einer im Kupferblock befestigten Folie bestätigte diese Annahme. Die Schwingungen führten insbesondere zu einer Zerstörung der Spiegelsymmetrie der Spektren, zu Linienverbreiterungen und zu stark variierenden Verschiebungen der Linienlagen.

Die geschilderten Probleme wurden durch eine Reihe von Umbaumaßnahmen beseitigt, die in Zusammenarbeit mit C.P. Köhler /KÖH 81/ durchgeführt wurden. Ausschlag-

gebend für die starke Verringerung der störenden Schwingungen war die Anbringung eines asymmetrisch geformten Zapfens an der Unterseite des neukonstruierten Absorberhalters, der in die entsprechend geformte Nut eines fest mit dem Kryostaten verbundenen Edelstahlblocks eingreift (Schlüssel-Schloß-Prinzip). Dadurch ist der Absorberhalter starr mit dem Kryostaten gekoppelt und gleichzeitig die Orientierung des Absorbers definiert. Darüberhinaus wurde die gesamte Apparatur durch Styropor- und Holzplatten von Fußbodenschwingungen isoliert und ihre mechanische Trägheit durch einen ca. 200 kg schweren Betonblock vergrößert. Der Betonblock diente gleichzeitig auch als massive Befestigungsgrundlage für den Antriebsträger. Der Antrieb selbst wurde auf Schaumgummi gelagert. Seine horizontale Ausrichtung wurde in Abständen von jeweils wenigen Tagen überprüft.

Die geschilderten Maßnahmen führten bereits zu einer wesentlichen Steigerung der Spektrqualität. Weitere Verbesserungen wurden durch Optimierung der elektronischen Antriebsparameter mit Hilfe von mehr als 20 Eichmessungen erzielt (Absorber: natürliches Eisen). Es erwies sich dabei als besonders wichtig, unter Betriebsbedingungen die Ruhelage des Antriebs genau einzustellen. Dadurch wird eine Verspannung der Federn vermieden, die zu Nichtlinearitäten im Geschwindigkeitsverlauf führt. Da der Antrieb, der für die Messungen zur Verfügung stand, über keine automatische Regelung der Ruhelage verfügte, wurde sie täglich mehrfach auf einem Oszillosgraphenschirm gemessen und gegebenenfalls nachjustiert.

Alle übrigen Antriebsparameter (einschließlich der verwendeten Maximalgeschwindigkeit) wurden während der gesamten Dauer der Messungen nicht mehr verändert. Die über Eichmessungen bestimmte Drift der Maximalgeschwindigkeit von durchschnittlich 4,695 mm/s betrug 0,7 % in 21 Monaten.

Nach der Optimierung wies die Apparatur die für die beabsichtigten Messungen ausschlaggebende Langzeitstabilität auf. Die für Vergleichsmessungen weniger bedeutsame absolute Genauigkeit der Daten ist demgegenüber geringer. Infolge konstruktiv bedingter Eigenschaften des Antriebs war auch nach Justierung aller variabler Einflußgrößen noch eine erkennbare Nichtlinearität im Geschwindigkeitsverlauf vorhanden, die insbesondere zu geringfügig verschiedenen Linienlagen in den beiden Spektrenhälften führte (ca.  $\pm 0,5\%$ ). Als Folge davon verringerte sich merklich die Güte der Anpassung, wenn die - im Idealfall spiegelsymmetrischen - Hälften mit einem gemeinsamen Parametersatz gefittet wurden. Deshalb wurden grundsätzlich bei allen Spektren die beiden Hälften auch getrennt ausgewertet. Es zeigte sich dabei, daß die Parameter des gemeinsamen Fits beider Hälften regelmäßig in sehr guter Näherung mit dem Mittelwert aus den Ergebnissen der getrennten Auswertungen übereinstimmten.

Die quantitative Berücksichtigung von nichtlinearen Antriebsfunktionen erfordert eine Serie von Eichmessungen mit genau bekannten Standardsubstanzen, deren Resonanzen möglichst gleichmäßig über den verwendeten Geschwindigkeitsbereich verteilt sein sollten. Ein solcher Satz von Eichstandards existiert jedoch nicht. Insbesondere gibt es keinen Standard, dessen Resonanzlinien in der Nähe derjenigen eines Eisen(II)-Spinübergangssystems liegen.

Eine Prüfung der absoluten Genauigkeit der Linienlagen ist somit nicht möglich. Aus diesem Grund kann auch keine der beiden Spektrenhälften bei der Auswertung bevorzugt werden. Sofern nichts anderes ausdrücklich vermerkt ist, beziehen sich deshalb alle in dieser Arbeit aufgeführten Mössbauer-Parameter auf die Auswertung des Gesamtspektrums.

Ferner wurde aus den oben genannten Gründen weitgehend auf die sonst üblichen regelmäßigen Geschwindigkeits-eichungen mit natürlichem Eisen verzichtet. Statt dessen wurden nach der Optimierung der Meßapparatur die Linienlagen des Eisen(II)-HS- bzw. LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei 120 K (50 % HS-Anteil) sehr sorgfältig gemessen und mit dem bekannten Hyperfeinspektrum des  $\alpha$ -Eisens kalibriert. Im folgenden wurde dann nur noch  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei 120 K als Eichstandard eingesetzt, so daß Änderungen des Antriebsverhaltens im interessierenden Geschwindigkeitsbereich berücksichtigt werden konnten.

#### 2.3.5.2. Auswertung der Mössbauer-Spektren

Die Spektren wurden mit dem Programm MOSFUN /MÜL 81/ auf einer PDP 11/34 und einer HB 66/80 ausgewertet. Alle Messungen wurden als 2- oder 4-Linien-Spektren gefittet, wobei als Intensitätsparameter unkorrelierte Flächen verwendet wurden, um Textureffekten Rechnung zu tragen. Ferner wurde der Auswertung eine additive Überlagerung von Lorentzlinien zugrunde gelegt. Die innerhalb des MOSFUN-Programms errechneten Vertrauensbereiche der Parameter spiegeln die Genauigkeit wider, mit der die Parameter aus der jeweils vorliegenden Messung ermittelt werden können. Sie geben jedoch keine Auskunft über die Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Der tatsächliche Vertrauensbereich der Mössbauer-Parameter wurde deshalb durch Mehrfachmessungen bestimmt, indem nach Abschluß der an jedem Absorber durchgeführten Meßreihe einige Temperaturen nochmals eingestellt und die zugehörigen Mössbauer-Spektren aufgenommen wurden. Der Zeitraum zwischen der ersten und der (bzw. den) folgenden Kontrollmessungen(en) lag zwischen 1 Tag und 3 - 4 Monaten mit einem Durchschnitt von 16 Tagen. In Einzelfällen wurden bis zu 5 Messungen pro Temperatur durchgeführt. Auf diese Weise wurden im Rahmen der

vorliegenden Arbeit bei einer Gesamtzahl von ca. 1000 Mössbauer-Messungen über 100 Kontrollspektren aufgenommen.

Bei der im folgenden dargestellten Auswertung wurden die Grenzfälle mit weniger als 10 % HS- bzw. 20 % LS-Anteil, deren Parameter naturgemäß mit größeren Fehlern behaftet sind, nicht berücksichtigt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Der HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  (definiert als das Verhältnis der HS-Linienflächen zur Gesamtfläche aller 4 Linien im Spektrum) ist mit einer Streuung von ca.  $\pm 0,003$  reproduzierbar. Dies entspricht dem im MOSFUN durchschnittlich errechneten Fehler. In 55 % aller Fälle liegt die Schwankung unter  $\pm 0,001$ . Die Verschlechterung auf  $\pm 0,003$  wird im wesentlichen durch einige Messungen in einem sehr steilen Spinübergangsbereich verursacht ( $d\gamma_{\text{HS}}/dT \approx 0,1 \text{ K}^{-1}$ ), bei denen auch die größte überhaupt gefundene Abweichung von 0,016 auftritt. Hier spielt vermutlich die Reproduzierbarkeit der Temperatureinstellung die ausschlaggebende Rolle. Bei Vernachlässigung dieser stärker abweichenden Werte liegt die Reproduzierbarkeit des HS-Anteils bei  $\pm 0,002$  und damit etwa fünfmal besser als bei den früheren Messungen an den Systemen  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  (Sol = EtOH, MeOH, EtOD, MeOD) /SOR 76/SOR 77/GÜT 80/.

- Aus den o.a. Streuungen des HS-Anteils in einem steilen Spinübergangsbereich mit  $d\gamma_{\text{HS}}/dT \approx 0,1 \text{ K}^{-1}$  läßt sich die Reproduzierbarkeit der Temperatureinstellung zu 0,05 - 0,15 K abschätzen.
- Die Quadrupolaufspaltung des HS-Dubletts ( $Q_{\text{S}_{\text{HS}}}$ ) zeigt eine durchschnittliche Streuung von  $\pm 0,003 \text{ mm/s}$ , was etwa  $\pm 1 - 2 \text{ }^{\circ}/_{\text{oo}}$  entspricht und sehr gut mit dem üblicherweise im MOSFUN ermittelten Vertrauensbereich dieses Parameters übereinstimmt. In 47 % der

untersuchten Fälle liegt die Schwankung bei  $\pm 0,002$  mm/s oder darunter. Die größte gefundene Differenz beträgt 0,009 mm/s, ( $= 0,4$  % bei  $Q_{S_{HS}} = 2,527$  mm/s).

Die ermittelte Reproduzierbarkeit ist mindestens dreibis viermal besser als die üblicherweise in der Literatur zu Spinübergangsmessungen publizierten Werte (siehe z.B. /BUR 79/KÖN 79/KÖN 79b/GAN 81/KÖN 81/).

- Die Streuung der Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $Q_{S_{LS}}$ ) liegt bei  $\pm 0,001$  mm/s ( $\hat{=} \pm 2 - 3$  %). Auch dieser Wert stimmt sehr gut mit den im MOSFUN errechneten Vertrauensbereichen überein. Die größten gefundenen Abweichungen, außerhalb des im MOSFUN ermittelten Fehlers betragen etwa 0,003 mm/s. Bezüglich des Vergleichs mit Literaturdaten gelten die zu  $Q_{S_{HS}}$  gemachten Angaben.
- Die Isomerieverschiebungen des HS- bzw. LS-Dubletts ( $IS_{HS}$  bzw.  $IS_{LS}$ ) konnten jeweils mit einer durchschnittlichen Streuung von  $\pm 0,001$  mm/s gemessen werden.

Aufgrund des großen Debye-Waller-Faktors im Tieftemperaturbereich war für die LS-Resonanzlinien oft ein sehr hohes Signal-Rausch-Verhältnis ( $> 400$ ) erreichbar. In solchen Fällen wurden im MOSFUN für die Lageparameter der LS-Linien Fehler von weniger als 0,001 mm/s errechnet. Im allgemeinen war diese hohe Genauigkeit jedoch nicht reproduzierbar, vermutlich infolge von kurzzeitigen Schwankungen in der Antriebscharakteristik (größte gefundene Abweichung: 0,005 mm/s).

Bei  $IS_{HS}$  beträgt die größte gemessene Einzelabweichung 0,003 mm/s.



- Die Halbwertsbreiten konnten mit einer Streuung  $\pm 0,001$  mm/s gemessen werden. Größere Abweichungen traten praktisch nicht auf.

Aus diesen Resultaten folgt:

Die Reproduzierbarkeit der Mössbauer-Parameter stimmt ausgezeichnet mit den aus den Spektren rechnerisch bestimmten Vertrauensbereichen überein.

Externe Störungen, wie z.B. Schwingungen der Apparatur, sind somit offensichtlich ohne Einfluß auf die Meßergebnisse.

Die im Vergleich zu früheren Messungen verbesserte Reproduzierbarkeit der Parameter kann auf zwei wesentliche Gründe zurückgeführt werden:

1. Das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren ist überdurchschnittlich hoch (überwiegend zwischen 100 und 200, in Einzelfällen über 400).
2. Bei der Antriebseichung war die Position des Eichabsorbers mit der des Meßabsorbers identisch. Die zur Geschwindigkeitseichung herangezogenen Linienlagen waren den zu messenden sehr ähnlich.

Die absolute Genauigkeit der geschwindigkeitsabhängigen Linienparameter ist dagegen geringer. Auf Grund der Auswertung von Eichmessungen ( $\alpha$ -Eisen, Nitroprussidnatrium) wird der relative Fehler zu etwa  $\pm 1$  % abgeschätzt.

Die Auswertung einiger Raumtemperaturspektren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , die in einem fortgeschrit-

tenen Stadium der vorliegenden Arbeit aufgenommen worden waren, ergab im Gegensatz zu früheren Messungen dieses Komplexes einen scheinbaren, geringfügigen Rest-LS-Anteil von ca. 1 - 2 %. Die genaue Untersuchung dieses Effektes zeigte, daß im Berylliumfenster eines neu in die Apparatur eingebauten Zählrohres Eisen enthalten war, dessen Spektrum einen LS-Anteil im Absorber vortäuschte (maximale relative Absorption: 0,15 %). Da ein völlig eisenfreies Zählrohrfenster nicht zu beschaffen war, wurde das Spektrum der Verunreinigung aufgenommen und empirisch als Überlagerung eines Dubletts und einer Einzellinie gefittet. (Dublett:  $IS = 0,129 \text{ mm/s}$ ,  $QS = 0,59 \text{ mm/s}$ ; Singulett:  $IS = 0,225 \text{ mm/s}$ ; alle Isomerieverschiebungen auf natürliches Eisen bezogen). Die Verunreinigung konnte somit bei den Auswertungen der Spektren berücksichtigt werden.

Der genaue Vergleich der Messungen eines Spinübergangs mit bzw. ohne Berücksichtigung der Verunreinigung im Zählrohrfenster ergab folgendes Resultat: Von 0 bis ca. 70 % HS-Anteil liegen die Abweichungen zwischen den beiden Auswertungen völlig im Bereich des Meßfehlers des HS-Anteils. Der Einfluß der Eisenspuren im Zählrohrfenster kann in diesem Bereich in sehr guter Näherung vernachlässigt werden. Bei höheren HS-Anteilen wird die Differenz größer: bei 80 % HS ca. 0,4 %, bei 90 % ca. 0,7 %, bei 95 % ca. 1 %. Die Lage der Resonanzlinien der Verunreinigung täuscht einen geringen LS-Anteil vor, dessen relativer Anteil bei höheren Temperaturen infolge der im Vergleich zur Verunreinigung stärkeren Verringerung des Debye-Waller-Faktors des HS-Zustands zu steigen scheint.

Während der Einfluß des eisenhaltigen Zählrohrfensters bei vergleichenden Messungen des Spinübergangs in verschiedenen Komplexen aus den genannten Gründen vernach-



lässigt werden konnte, wurde diese Störung bei der Bestimmung von Debye-Waller-Faktoren sowie insbesondere beim Vergleich mit Messungen der magnetischen Suszeptibilität rechnerisch berücksichtigt.

### 2.3.5.3 Auswertung der Flächen unter den Resonanzlinien

Aus der Fläche unter einer Resonanzlinie im Mössbauer-Spektrum läßt sich prinzipiell die Menge der absorbierenden Spezies berechnen, sofern Fläche und Gewicht des Absorbers sowie die Debye-Waller-Faktoren von Quelle und Absorber bekannt sind. Auf diese Weise könnte bei Spinübergangssystemen auch die Menge an Komplexmolekülen im HS-Zustand bzw. deren relativer Anteil  $\gamma_{HS}$  bestimmt werden. Allerdings sind i.a. die Debye-Waller-Faktoren von HS- bzw. LS-Zustand nicht bekannt, so daß der tatsächliche HS-Anteil aus der Mössbauer-Messung allein nicht bestimmbar ist. Es läßt sich jedoch zumindest das Verhältnis der sog. effektiven Absorberdicken

$$\gamma_{HS} (t_{eff}) = \frac{t_{eff} (HS)}{t_{eff} (HS) + t_{eff} (LS)} \quad (2.1)$$

bilden, das für den Fall identischer Debye-Waller-Faktoren für HS- und LS-Zustand gleich dem tatsächlichen HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  ist.

Der Zusammenhang zwischen der effektiven Absorberdicke  $t_{eff}$  und der Fläche unter der zugehörigen Resonanzlinie ist komplex und für den allgemeinen Fall nicht geschlossen darstellbar /WEG 66/. Für die in der Praxis häufigen Fälle

relativ dünner Absorber ( $0 \leq t_{\text{eff}} \leq 10$ ) sind jedoch Näherungsformeln abgeleitet worden. Aus ihnen kann aus der gemessenen Resonanzlinienfläche bei Kenntnis bestimmter Parameter  $t_{\text{eff}}$  berechnet werden.

Der Gang dieser Rechnung wird im folgenden kurz dargestellt. Eine ausführliche Diskussion der verwendeten Beziehungen findet man bei /SPI 77/SAN 79/. Im Anschluß werden die Konsequenzen dieser Überlegungen für die Bestimmung des HS-Anteils aus Mössbauer-Spektren diskutiert.

Im verwendeten Fitverfahren stellt die Resonanzlinienfläche  $F$  unmittelbar den zu optimierenden Intensitätsparameter dar (siehe Kap. 2.3.5.2). Aus dem so erhaltenen Wert, der ebenfalls berechneten Grundlinie  $Z_B$  des Spektrums sowie der Maximalgeschwindigkeit des Antriebs  $v_{\text{max}}$  kann gemäß

$$A_g = \frac{F}{Z_B \cdot |v_{\text{max}}|} \cdot 100 \pi \quad (2.2)$$

die normierte Fläche  $A_g$  berechnet werden. Sie ist um den Bruchteil des nichtresonanten Untergrundes unter der 14,4 keV-Mössbauer-Linie zu korrigieren. Der Untergrund wurde experimentell mit einer Nickelfolie bestimmt, die die 14,4 keV-Strahlung praktisch quantitativ absorbiert, die Strahlung mit  $E_\gamma \geq 122$  keV aber zu rund 97 % durchläßt /SPI 79/. Die korrigierte Fläche  $A$  ergibt sich dann gemäß

$$A = \frac{A_g}{\left[ 1 - \frac{t_{\text{oNi}} \cdot 1,029}{t_{\text{mNi}}} \left( 1 - \frac{A_g}{200} \right) \right]} \quad (2.3)$$

mit:  $t_{\text{oNi}}$  = Meßzeit für  $10^6$  Impulse ohne Nickelfolie  
 $t_{\text{mNi}}$  = Meßzeit für  $10^6$  Impulse mit eingeschobener Nickelfolie,  
 gemessen jeweils bei laufendem Antrieb.

Unter der Annahme, daß die Resonanzlinie eines Mössbauer-Spektrums Lorentz-Linienform hat, gilt für die Fläche unter der Kurve /LAN 63/:

$$A = \frac{1}{2} \pi f_Q \cdot \Gamma_0 \cdot K(t_{\text{eff}}) \quad (2.4)$$

Dabei sind:

$$\begin{aligned} f_Q &= \text{Debye-Waller-Faktor der Quelle} \\ \Gamma_0 &= \text{natürliche Linienbreite} \\ (\Gamma_0 (^{57}\text{Fe}) &= 0,097 \text{ mm/s}) \end{aligned}$$

Die Funktion  $K(t_{\text{eff}})$  wird für  $0 < t_{\text{eff}} < 10$  in guter Näherung /SPI 77/ durch den Ausdruck 2.5 beschrieben:

$$K(t_{\text{eff}}) = 2,2509 t_{\text{eff}} + 5,7385 - \frac{(4,3686 t_{\text{eff}}^2 + 14,3006 t_{\text{eff}} + 32,9304)^{1/2}}{t_{\text{eff}}} \quad (2.5)$$

Für  $t_{\text{eff}} (K)$  gilt:

$$t_{\text{eff}} = 3,2250 K - 8,2620 + (8,9679 K^2 - 36,8464 K + 68,2803)^{1/2} \quad (2.6)$$

Die effektive Absorberdicke beschreibt die Flächenbelegung des Absorbers mit resonanzfähigen Eisenkernen:

$$t_{\text{eff}} = I^2 \cdot f_A \cdot \sigma_0 \cdot \beta \cdot \frac{m \cdot N_A}{M \cdot F} \quad (2.7)$$

Die auftretenden Größen bedeuten:

$$\begin{aligned} I^2 &= 1/2 \text{ im Fall eines Dubletts} \\ f_A &= \text{Debye-Waller-Faktor des Absorbers} \\ \sigma_0 &= \text{Resonanzquerschnitt, bei } ^{57}\text{Fe} \text{ ist} \\ &= 2,57 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

- $B$  = relative Häufigkeit des Mössbauer-Isotops.  
 Bei natürlichem Eisen beträgt  $B$  ca. 0,0217.  
 Bei Mischkristallen ist dieser Wert mit dem stöchiometrischen Koeffizienten und ggf. mit dem Anreicherungsgrad des  $^{57}\text{Fe}$  zu multiplizieren. Bei Spinübergangsverbindungen ist ferner der Bruchteil des jeweiligen Spinzustands zu berücksichtigen.
- $m$  = Einwaage des Absorbers
- $N_A$  = Loschmidtsche Zahl
- $M$  = Molmasse des Absorbers
- $F$  = Fläche des Absorbers (im hier vorliegenden Fall  $2 \text{ cm}^2$ )

Wegen  $f_A = f_A(T)$  ist  $t_{\text{eff}}$  temperaturabhängig.

Bei Kenntnis von  $f_Q$ ,  $t_{\text{ONi}}$  und  $t_{\text{mNi}}$  läßt sich aus Gleichung 2.2 über 2.3 und 2.4  $K(t_{\text{eff}})$  bestimmen, woraus mit Gleichung 2.6  $t_{\text{eff}}$  berechnet werden kann. Wenn ferner  $B$ ,  $m$ ,  $M$  und  $F$  genau bekannt sind, kann aus  $t_{\text{eff}}$  der Debye-Waller-Faktor  $f_A$  des Absorbers bestimmt werden. Bei Spinübergangssystemen ist der letzte Schritt wegen des a priori nicht bekannten HS/LS-Verhältnisses nicht ohne weiteres möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für fast alle Messungen  $t_{\text{ONi}}$  und  $t_{\text{mNi}}$  bestimmt. Fehlende Werte wurden bei der Auswertung aus thermisch nahe benachbarten Messungen interpoliert.

Der Debye-Waller-Faktor der zu Beginn der Arbeit verwendeten  $^{57}\text{Co/Rh}$ -Quelle (ca. 5 mCi) war bereits von Sanner /SAN 79/ zu 0,683 bestimmt worden. Dazu wurde eine Substanz bekannten Debye-Waller-Faktors ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $f_A = 0,359$ ) bei Raumtemperatur /GRA 69/GIB 75/ sorgfältig eingewogen und gemessen. Über die Gleichungen 2.7, 2.5 und 2.4 ist  $f_Q$  als Funk-

tion der Resonanzlinienfläche darstellbar, die wiederum gemäß 2.2 und 2.3 aus dem Experiment bestimmbar ist.

Analog wurde auch der Debye-Waller-Faktor der zweiten verwendeten Quelle ( $^{57}\text{Co/Rh}$ , 50 mCi) bestimmt. In der Tabelle 2.2 sind die wesentlichen Daten zusammengestellt:

Tab. 2.2: Bestimmung des Debye-Waller-Faktors der  
50 mCi -  $^{57}\text{Co/Rh}$ -Quelle

|                             |                                                                                                  |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Absorber                    | : $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $T = 296 \text{ K}$ |
| Einwaage                    | : $m = 0,0542 \text{ g}$                                                                         |
| Molekulargewicht:           | $M = 297,95 \text{ g/mol}$                                                                       |
| Absorberfläche              | : $F = 2 \text{ cm}^2$                                                                           |
| Maximal-<br>geschwindigkeit | : $V_{\text{max}} = 4,711 \text{ mm/s}$                                                          |
| $t_{\text{ONi}}$            | : $54,0 \pm 0,1 \text{ s}$                                                                       |
| $t_{\text{mNi}}$            | : $449 \pm 1 \text{ s}$                                                                          |
| Parameter des Spektrums:    |                                                                                                  |
| QS                          | $= 1,698 \pm 0,001 \text{ mm/s}$                                                                 |
| (Literatur:                 | $1,7015 \pm 0,0002 \text{ mm/s /BAR 80/}$ )                                                      |
| IS                          | $= -0,2606 \pm 0,0006 \text{ mm/s (relativ zu natürlichem Eisen)}$                               |
| (Literatur:                 | $-0,260 \pm 0,002 \text{ mm/s /BAR 80/}$ )                                                       |
| Grundlinie                  | : $2713010 \pm 242$                                                                              |
| Resonanzlinienflächen:      | $37235 \pm 264 \text{ mm/s}$                                                                     |
|                             | $36131 \pm 262 \text{ mm/s}$                                                                     |
| $t_{\text{eff}}$            | $= 0,553 + K(t_{\text{eff}}) = 0,489$                                                            |
| $f_0$                       | $= 0,650 \pm 0,004$                                                                              |

Der von Sanner bestimmte Wert weicht um etwa 5 % vom hier gefundenen Debye-Waller-Faktor ab; beide Werte unterscheiden sich deutlich von dem in der Literatur angegebenen Faktor 0,785 /STE 64/. Sanner vermutete, daß

die Ursache wahrscheinlich in einer Metallcluster-Bildung in der Quelle liegt.

Für die Berechnung von effektiven Absorberdicken aus den oben genannten Meßgrößen wurde ein Programm für einen HP-41CV-Rechner geschrieben. Das Programm berücksichtigt die Fortpflanzung der Meßfehler unter Einbeziehung der im MOSFUN-Programm berechneten Korrelationen der Fehler zwischen der Grundlinie und den Resonanzflächen sowie zwischen den Resonanzflächen untereinander.

Wie oben bereits erwähnt, kann der HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  aus dem Verhältnis  $t_{eff}(HS)/(t_{eff}(HS) + t_{eff}(LS))$  bestimmt werden, sofern die Debye-Waller-Faktoren von HS- und LS-Komplexmolekülen übereinstimmen. Gegenüber der in der Literatur häufig verwendeten direkten Bestimmung von  $\gamma_{HS}$  aus dem Verhältnis der gemessenen Resonanzflächen hat die Bestimmung über die effektiven Dicken den Vorteil, daß dabei Sättigungseffekte korrigiert werden. Wie aus Gleichung 2.5 ersichtlich, ist der Zuwachs der Resonanzfläche stets kleiner als der Anstieg in  $t_{eff}$ . Dies führt dazu, daß in einem Mössbauer-Absorber der Anteil derjenigen Spezies unterschätzt wird, der die intensiveren Resonanzlinien zuzuordnen sind. Bei einem Spinübergangssystem resultiert eine scheinbare Abflachung des Übergangs, wenn  $\gamma_{HS}$  unmittelbar aus den Resonanzflächen berechnet wird. Dagegen bleibt die sogenannte Übergangstemperatur  $T_C$ , für die  $\gamma_{HS} = 0,5$  gilt, unverändert.

Die folgenden Zahlen verdeutlichen das Ausmaß der Abweichungen für einen Absorber mittlerer Dicke ( $\gamma_{HS}(A)$ :  $\gamma_{HS}$  aus Flächen berechnet,  $\gamma_{HS}(t_{eff})$ :  $\gamma_{HS}$  aus  $t_{eff}$  berechnet):

| $t_{\text{eff}} \text{ (HS + LS)}$ | $\gamma_{\text{HS}} \text{ (A)}$ | $\gamma_{\text{HS}} (t_{\text{eff}})$ |
|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 1,697                              | 0,008                            | 0,005                                 |
| 1,370                              | 0,234                            | 0,204                                 |
| 1,334                              | 0,414                            | 0,403                                 |
| 1,322                              | 0,460                            | 0,456                                 |
| 1,281                              | 0,645                            | 0,669                                 |
| 1,270                              | 0,746                            | 0,777                                 |
| 0,994                              | 0,932                            | 0,949                                 |

Die Differenzen betragen maximal ca. 0,03 und liegen damit weit außerhalb des Meßfehlers. Eine Dickenkorrektur ist deshalb erforderlich, wenn quantitative Vergleiche zwischen Absorbern unterschiedlicher effektiver Dicke angestellt werden sollen, ferner, wenn die mit Mössbauer-Spektroskopie gemessenen Spinübergänge mit den Ergebnissen anderer Meßmethoden, z.B. magnetischer Messungen, verglichen werden sollen. Beim Vergleich von Übergangstemperaturen kann dagegen auf eine Korrektur verzichtet werden.

### III. ERGEBNISSE





### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Übersicht

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl} \cdot \text{EtOH}$  dargestellt. Die Messungen führten zur Entdeckung bis dahin nicht beobachteter Besonderheiten des Spinübergangs dieses Komplexes, deren Ausprägung von Probenpräparation sowie Reinheitsgrad der Substanz beeinflusst wird.

Die Mössbauer-spektroskopischen Daten werden durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Wärme sowie der Gitterstruktur ergänzt.

Im Anschluß daran werden die Ergebnisse der Mössbauer- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen der isotonenmarkierten Systeme  $[\text{FeL}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{L} = \text{2-pic-}^{15}\text{N}$ ,  $\text{2-pic-pyD}_3$ ,  $\text{2-pic-CD}_2$ ,  $\text{Sol} = \text{EtOH}$ , und  $\text{L} = \text{2-pic-ND}_2$ ,  $\text{Sol} = \text{EtOD}$ ) dargestellt. Besonders aufschlußreich ist hier der Vergleich des unmarkierten Ausgangssystems mit dem bereits früher /GÜT 80/ untersuchten Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ , an dem in dieser Arbeit neben Mössbauer- und Infrarotspektren auch die Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und der spezifischen Wärme gemessen wurden.

Der folgende Abschnitt ist den verdünnten Systemen gewidmet. Der Vergleich der vorliegenden Mössbauer-spektroskopischen Daten mit den an reinen Systemen gemessenen Werten erlaubt Rückschlüsse auf die relative Bedeutung inter- bzw. intramolekularer Energiebeiträge zum Spinübergang.

Den Abschluß bilden die Mössbauer-spektroskopischen Messungen an den Systemen  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ). Sie dienen zur Klärung der Frage, ob ein Isotopenaustausch am Solvatmolekül ohne Beeinflussung des Liganden merkliche Auswirkungen auf den Spinübergang hat.

Bei den Angaben zu den Mössbauer-Parametern gilt im folgenden generell:

- Die HS-Anteile wurden direkt aus den Resonanzlinienflächen ermittelt, sofern nichts anderes ausdrücklich angegeben ist.
- Alle Isomerieverschiebungen sind auf natürliches Eisen bezogen (IS relativ zu natürlichem Eisen = IS relativ zu  $^{57}\text{Co/Rh} + 0.114 \text{ mm/s}$ ).
- Die angegebenen Fehlergrenzen der Parameter wurden im MOSFUN-Fitprogramm /MÜL 82/ berechnet. Bei Mehrfachmessungen wurde der Fehler aus der Streuung der Einzelmessungen bestimmt.

### 3.2 Untersuchungen am Komplex $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

#### 3.2.1 Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie

In der Abb. 3.1 ist eine Reihe von charakteristischen Mössbauer-Spektren dieses Komplexes im Temperaturbereich zwischen 290 K und 78 K dargestellt. Das äußere Dublett ist dem HS-Zustand, das innere dem LS-Zustand zuzuordnen. Die Resonanzlinien der im Kap. 2.3.5.2 erwähnten Verunreinigung im Zählrohrfenster des Meßstandes wurden zur Erzeugung der dargestellten Spektren von den Meßwerten rechnerisch subtrahiert.

In den Spektren ist eine deutliche Asymmetrie der Intensitäten in den Linien beider Quadrupoldubletts erkennbar. Dieser Effekt trat regelmäßig bei der Untersuchung dieses Komplexes auf, war jedoch stark vom je-

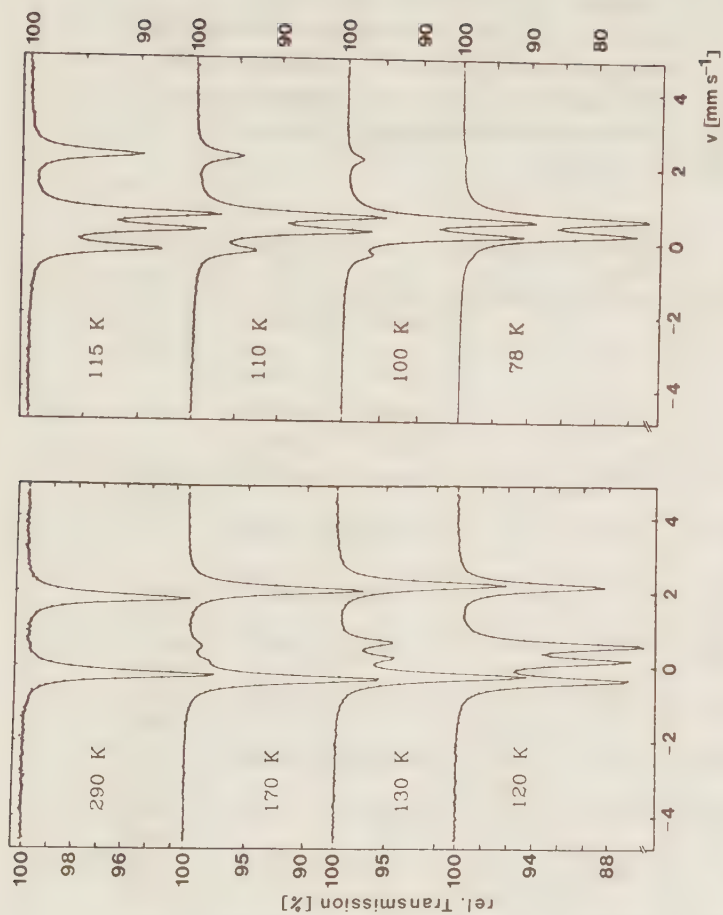


Abb. 3.1: Mössbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  im Temperaturbereich zwischen 290 K und 78 K

Tab. 3.1 Mössbauer-Parameter Isomerieverschiebung (IS), Quadrupolaufspaltung (QS) und halbe Halbwertsbreite ( $\Gamma/2$ ) der beiden Spinzustände von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Alle Parameter sind in mm/s angegeben. Die Isomerieverschiebungen sind auf natürliches Eisen bezogen.

a) Für  $\Gamma/2$  sind jeweils zwei Werte angegeben. Der obere bezieht sich auf die energiereichere, der untere auf die energieärmere Dublettlinie. Die fehlenden Werte wurden in der zur Zusammenstellung der Halbwertsbreiten herangezogenen Meßserie nicht gemessen (siehe Erläuterung im Text).

| T[K] | IS <sub>HS</sub> | QS <sub>HS</sub> | $\Gamma/2$ <sub>a)</sub> | IS <sub>LS</sub> | QS <sub>LS</sub> | $\Gamma/2$ <sub>a)</sub> |
|------|------------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| 4,2  | -                | -                | -                        | 0,538(2)         | 0,408(1)         | 0,134(2)<br>0,131(2)     |
| 40   | -                | -                | -                        | 0,536(1)         | 0,404(1)         | -                        |
| 60   | -                | -                | -                        | 0,533(1)         | 0,403(2)         | -                        |
| 70   | -                | -                | -                        | 0,530(1)         | 0,403(1)         | -                        |
| 79   | 1,02(3)          | 2,58(7)          | 0,20(6)<br>0,11(4)       | 0,5288(3)        | 0,403(1)         | 0,128(1)<br>0,125(1)     |
| 90   | 1,05(1)          | 2,57(2)          | -<br>-                   | 0,5270(4)        | 0,402(1)         | -<br>-                   |
| 92,5 | 1,052(6)         | 2,58(1)          | 0,14(2)<br>0,12(1)       | 0,5260(3)        | 0,402(1)         | 0,126(1)<br>0,124(1)     |
| 95   | 1,046(4)         | 2,570(8)         | 0,139(9)<br>0,116(7)     | 0,5248(3)        | 0,401(1)         | 0,126(1)<br>0,124(1)     |
| 97,5 | 1,047(4)         | 2,558(8)         | 0,132(9)<br>0,116(8)     | 0,5248(4)        | 0,401(1)         | 0,125(1)<br>0,124(1)     |
| 100  | 1,043(4)         | 2,553(7)         | 0,128(7)<br>0,117(6)     | 0,5255(3)        | 0,400(1)         | 0,126(1)<br>0,123(1)     |
| 102  | 1,046(3)         | 2,556(5)         | 0,128(6)<br>0,113(5)     | 0,5239(4)        | 0,401(2)         | 0,124(1)<br>0,123(1)     |
| 104  | 1,046(2)         | 2,555(5)         | 0,125(5)<br>0,116(4)     | 0,5239(4)        | 0,402(1)         | 0,124(1)<br>0,122(1)     |
| 105  | 1,042(2)         | 2,548(5)         | -                        | 0,5239(4)        | 0,400(1)         | -                        |
| 106  | 1,043(2)         | 2,549(3)         | 0,125(4)<br>0,116(3)     | 0,5232(4)        | 0,402(1)         | 0,123(1)<br>0,122(1)     |
| 108  | 1,043(2)         | 2,548(3)         | 0,123(4)<br>0,115(3)     | 0,5231(4)        | 0,402(1)         | 0,122(1)<br>0,122(1)     |
| 110  | 1,045(2)         | 2,541(4)         | 0,121(3)<br>0,117(3)     | 0,5248(6)        | 0,403(1)         | 0,121(1)<br>0,121(1)     |
| 111  | 1,043(2)         | 2,541(4)         | 0,123(2)<br>0,116(2)     | 0,5227(8)        | 0,403(1)         | 0,121(1)<br>0,120(1)     |

Fortsetzung Tab. 3.1

| T[K] | IS <sub>HS</sub> | QS <sub>HS</sub> | $\Gamma/2_{\text{a}}$ | IS <sub>LS</sub> | QS <sub>LS</sub> | $\Gamma/2_{\text{a}}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 112  | 1,043(1)         | 2,537(3)         | 0,120(2)<br>0,118(2)  | 0,5233(5)        | 0,404(1)         | 0,121(1)<br>0,120(1)  |
| 113  | 1,043(1)         | 2,536(3)         | -<br>-                | 0,5240(5)        | 0,404(1)         | -<br>-                |
| 114  | 1,044(1)         | 2,537(2)         | -<br>-                | 0,5242(5)        | 0,406(1)         | -<br>-                |
| 115  | 1,044(1)         | 2,536(2)         | 0,122(2)<br>0,119(2)  | 0,5230(4)        | 0,407(1)         | 0,119(1)<br>0,118(2)  |
| 116  | 1,043(1)         | 2,534(2)         | -<br>-                | 0,5239(6)        | 0,408(1)         | -<br>-                |
| 117  | 1,043(1)         | 2,529(1)         | -<br>-                | 0,5244(6)        | 0,408(1)         | -<br>-                |
| 118  | 1,042(1)         | 2,529(2)         | 0,124(2)<br>0,121(2)  | 0,5229(7)        | 0,408(1)         | 0,117(2)<br>0,118(2)  |
| 119  | 1,042(1)         | 2,523(2)         | -<br>-                | 0,5235(7)        | 0,409(1)         | -<br>-                |
| 120  | 1,041(1)         | 2,522(1)         | 0,123(2)<br>0,120(2)  | 0,5222(8)        | 0,410(1)         | 0,117(2)<br>0,115(2)  |
| 121  | 1,041(1)         | 2,515(2)         | -<br>-                | 0,523(1)         | 0,412(2)         | -<br>-                |
| 122  | 1,041(1)         | 2,505(1)         | 0,125(2)<br>0,124(2)  | 0,525(1)         | 0,417(2)         | 0,114(3)<br>0,115(4)  |
| 125  | 1,039(1)         | 2,490(1)         | 0,124(1)<br>0,125(1)  | 0,525(1)         | 0,422(2)         | 0,112(3)<br>0,115(4)  |
| 130  | 1,037(1)         | 2,477(1)         | 0,124(1)<br>0,125(1)  | 0,523(2)         | 0,425(4)         | 0,110(5)<br>0,116(7)  |
| 140  | 1,0322(9)        | 2,455(1)         | -<br>-                | 0,520(3)         | 0,423(6)         | -<br>-                |
| 150  | 1,027(1)         | 2,433(1)         | 0,124(2)<br>0,124(2)  | 0,518(4)         | 0,423(7)         | 0,11(1)<br>0,12(2)    |
| 170  | 1,0170(6)        | 2,386(2)         | 0,123(1)<br>0,123(1)  | 0,51(1)          | 0,43(2)          | 0,15(2)<br>0,11(2)    |
| 180  | 1,0108(7)        | 2,361(1)         | -<br>-                | 0,51(2)          | 0,43(3)          | -<br>-                |
| 200  | 0,9957(9)        | 2,305(2)         | 0,123(2)<br>0,123(2)  | 0,49(8)          | 0,41(9)          | 0,2(1)<br>0,2(2)      |
| 220  | 0,9845(9)        | 2,249(2)         | 0,125(3)<br>0,123(2)  | -                | -                | -<br>-                |

Fortsetzung Tab. 3.1

| $T[K]$ | $IS_{HS}$ | $QS_{HS}$ | $\Gamma/2_a)$        | $IS_{LS}$ | $QS_{LS}$ | $\Gamma/2_a)$ |
|--------|-----------|-----------|----------------------|-----------|-----------|---------------|
| 240    | 0,973(1)  | 2,185(2)  | 0,130(2)<br>0,123(3) | -         | -         | -<br>-        |
| 260    | 0,958(1)  | 2,120(2)  | 0,127(2)<br>0,119(2) | -         | -         | -<br>-        |
| 270    | 0,9510(9) | 2,092(2)  | 0,126(2)<br>0,119(2) | -         | -         | -<br>-        |
| 275    | 0,9492(9) | 2,082(2)  | 0,124(2)<br>0,119(2) | -         | -         | -<br>-        |
| 280    | 0,944(1)  | 2,064(2)  | 0,124(3)<br>0,119(3) | -         | -         | -<br>-        |
| 285    | 0,942(1)  | 2,053(2)  | 0,120(2)<br>0,115(2) | -         | -         | -<br>-        |
| 290    | 0,9428(7) | 2,037(1)  | 0,120(1)<br>0,117(1) | -         | -         | -<br>-        |
| 300    | 0,932(1)  | 2,011(2)  | 0,118(2)<br>0,119(3) | -         | -         | -<br>-        |

weiligen Absorber abhängig und in einigen Fällen fast verschwunden. Aus dieser Tatsache und aus der sehr geringen Temperaturabhängigkeit der Asymmetrie kann geschlossen werden, daß eine Textur des Absorbers und nicht etwa der Goldanskii-Karyagin-Effekt für diese Erscheinung verantwortlich ist /GÜT 78b/.

In der Tabelle 3.1 sind die Mössbauer-Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und halbe Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Meßtemperatur zusammengestellt. Die Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung wurden aus zwei ausgezeichnet übereinstimmenden Meßserien zusammengestellt, während für die Halbwertsbreiten nur eine der beiden Meßreihen herangezogen wurde. Im Gegensatz zu den Lageparametern der Mössbauer-Linien hängen Halbwertsbreiten sowohl von der Dicke des verwendeten Absorbers als auch von Alter und Stärke der eingesetzten Quelle ab. Die bei verschiedenen Absorbern gemessenen Linienbreiten differieren deshalb oft merklich und können nicht unmittelbar miteinander verglichen werden.

In Tab. 3.2 sind die aus den Mössbauer-Spektren entnommenen HS-Anteile  $\gamma_{HS}$  als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Wie weiter unten noch ausführlich dargelegt wird, ist die Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils bei Spinübergangssystemen relativ stark von der jeweiligen Probenpräparation abhängig. Die Probe, deren Daten hier aufgeführt sind, zeigte einen besonders steilen Spinübergang und kann deshalb (s.u.) als qualitativ sehr gute Präparation eingestuft werden.

In der Tab. 3.2 sind sowohl die effektiven Absorberdicken  $t_{eff}$  (s. Kap. 2.3.5.3) für die vier Resonanzlinien des Spinübergangssystems als auch die effektive Gesamtdicke aufgeführt. Sie ergibt sich gemäß



$$\begin{aligned}
 t_{\text{eff}}(\text{ges}) &= 1/2 [t_{\text{eff}}(\text{HS}+) + t_{\text{eff}}(\text{HS}-) + t_{\text{eff}}(\text{LS}+) + t_{\text{eff}}(\text{LS}-)] \\
 &= 1/2 [c w_{\text{HS}} f_{\text{HS}} \gamma_{\text{HS}} + c (1-w_{\text{HS}}) f_{\text{HS}} \gamma_{\text{HS}} \\
 &\quad + c w_{\text{LS}} f_{\text{LS}} (1-\gamma_{\text{HS}}) + c (1-w_{\text{LS}}) f_{\text{LS}} (1-\gamma_{\text{HS}})] \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

mit  $c = \sigma_B \frac{mNA}{M \cdot F}$  (siehe Gl. 2.7),

$w_{\text{HS}, \text{LS}}$  = Übergangswahrscheinlichkeit für den energie-reicheren Übergang des HS- bzw. LS-Dubletts

und

$f_{\text{HS}, \text{LS}}$  = Debye-Waller-Faktor des HS- bzw. LS-Zustands

Falls  $f_{\text{HS}} = f_{\text{LS}} = f$ , folgt aus 3.2

$$t_{\text{eff}}(\text{ges}) = 1/2 c f \quad (3.3)$$

Gilt die obige Bedingung bei allen Temperaturen, läßt sich somit aus  $t_{\text{eff}}(\text{ges})$  die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors des Kristallgitters ermitteln (s. Kap. 3.2.3).

Die Tabelle 3.2 enthält die aus den effektiven Dicken bestimmten HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  und zu Vergleichszwecken auch die direkt aus den Resonanzflächen ermittelten Werte  $\gamma_{\text{HS}}(A)$ . Während auch kleine HS-Anteile bei tiefen Temperaturen gut erfaßt werden können, sind umgekehrt kleine LS-Anteile bei hohen Temperaturen nur schwer mit befriedigender Genauigkeit bestimmbar. Die Ursache dafür liegt einerseits in dem bei Raumtemperatur wesentlich geringeren Resonanzeffekt, andererseits aber auch in einem regelmäßig beobachteten starken Anstieg der Linienbreite kleiner LS-Anteile. Dieses Phänomen könnte auf Relaxationseffekte zurückzuführen sein, wie sie in der Literatur im Zusammenhang mit Spinübergängen mehrfach diskutiert wurden /GÜT 81c/. Es läßt sich abschätzen,

**Tab. 3.2** Effektive Dicken der HS- bzw. LS-Resonanzlinien sowie die daraus be-

rechneten dickenkorrigierten HS-Anteile  $\gamma_{HS}^{(t_{eff})}$ .  $\gamma_{HS}^{(A)}$  sind die ohne Dickenkorrektur berechneten HS-Anteile.

Die Zusätze + bzw. - beziehen sich auf die energiereichere bzw. energieärmere Linie des jeweiligen Dubletts.

| T/K   | $t_{eff}^{(HS+)}$ | $t_{eff}^{(HS-)}$ | $t_{eff}^{(LS+)}$ | $t_{eff}^{(LS-)}$ | $t_{eff}^{(ges)}$ | $\gamma_{HS}^{(t_{eff})}$ | $\gamma_{HS}^{(A)}$ |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|
| 4,2   | -                 | -                 | 2,29(6)           | 2,09(6)           | 2,19(2)           | -                         | -                   |
| 20    | -                 | -                 | 2,19(5)           | 2,04(5)           | 2,11(2)           | -                         | -                   |
| 30    | -                 | -                 | 2,11(5)           | 2,00(4)           | 2,05(2)           | -                         | -                   |
| 40    | -                 | -                 | 2,05(4)           | 1,93(4)           | 1,99(2)           | -                         | -                   |
| 50    | -                 | -                 | 1,98(4)           | 1,85(4)           | 1,91(1)           | -                         | -                   |
| 55    | -                 | -                 | 1,89(4)           | 1,85(4)           | 1,87(2)           | -                         | -                   |
| 60    | -                 | -                 | 1,88(5)           | 1,81(4)           | 1,85(2)           | -                         | -                   |
| 65    | -                 | -                 | 1,86(4)           | 1,74(4)           | 1,80(2)           | -                         | -                   |
| 70    | -                 | -                 | 1,82(3)           | 1,73(3)           | 1,78(1)           | -                         | -                   |
| 78    | 0,013(5)          | 0,004(2)          | 1,73(3)           | 1,65(3)           | 1,70(1)           | 0,005(2)                  | 0,008(2)            |
| 85    | 0,021(4)          | 0,017(3)          | 1,67(3)           | 1,62(3)           | 1,664(9)          | 0,011(2)                  | 0,015(2)            |
| 90    | 0,032(4)          | 0,022(4)          | 1,60(3)           | 1,52(2)           | 1,589(9)          | 0,017(3)                  | 0,025(3)            |
| 95    | 0,051(4)          | 0,039(3)          | 1,52(2)           | 1,44(2)           | 1,525(9)          | 0,030(2)                  | 0,041(2)            |
| 100   | 0,085(5)          | 0,087(5)          | 1,41(2)           | 1,38(2)           | 1,482(8)          | 0,058(2)                  | 0,074(3)            |
| 105   | 0,147(5)          | 0,140(6)          | 1,34(2)           | 1,27(2)           | 1,448(8)          | 0,099(3)                  | 0,125(3)            |
| 108   | 0,211(5)          | 0,196(6)          | 1,23(2)           | 1,17(2)           | 1,402(7)          | 0,145(3)                  | 0,174(3)            |
| 110   | 0,255(7)          | 0,244(7)          | 1,16(2)           | 1,09(2)           | 1,376(8)          | 0,181(3)                  | 0,211(3)            |
| 111   | 0,282(8)          | 0,277(8)          | 1,11(2)           | 1,07(2)           | 1,370(8)          | 0,204(4)                  | 0,234(3)            |
| 112   | 0,330(7)          | 0,314(7)          | 1,07(2)           | 1,02(2)           | 1,370(7)          | 0,235(3)                  | 0,264(3)            |
| 112,5 | 0,373(7)          | 0,359(7)          | 1,01(2)           | 0,95(2)           | 1,346(7)          | 0,272(3)                  | 0,298(2)            |
| 113   | 0,456(9)          | 0,443(9)          | 0,92(2)           | 0,87(2)           | 1,347(8)          | 0,334(4)                  | 0,355(3)            |
| 114   | 0,544(9)          | 0,530(9)          | 0,82(1)           | 0,77(1)           | 1,334(7)          | 0,403(4)                  | 0,415(3)            |
| 115   | 0,57(1)           | 0,56(1)           | 0,79(1)           | 0,74(1)           | 1,326(8)          | 0,425(4)                  | 0,434(3)            |
| 115,5 | 0,58(1)           | 0,57(1)           | 0,78(2)           | 0,72(2)           | 1,32(1)           | 0,435(5)                  | 0,443(4)            |
| 116   | 0,58(1)           | 0,58(1)           | 0,75(2)           | 0,72(2)           | 1,32(1)           | 0,439(5)                  | 0,448(4)            |
| 117   | 0,61(1)           | 0,60(1)           | 0,74(1)           | 0,70(1)           | 1,322(8)          | 0,456(4)                  | 0,461(2)            |
| 118   | 0,62(1)           | 0,61(1)           | 0,71(1)           | 0,67(1)           | 1,304(7)          | 0,471(4)                  | 0,474(2)            |
| 119   | 0,63(1)           | 0,63(1)           | 0,70(1)           | 0,65(1)           | 1,307(9)          | 0,484(4)                  | 0,485(3)            |
| 120   | 0,66(1)           | 0,65(1)           | 0,66(1)           | 0,62(1)           | 1,292(9)          | 0,507(4)                  | 0,505(3)            |
| 120,5 | 0,70(1)           | 0,69(1)           | 0,62(1)           | 0,58(1)           | 1,298(9)          | 0,537(4)                  | 0,530(3)            |

Fortsetzung Tab. 3.2

| T/K   | $t_{\text{eff}}(\text{HS}+)$ | $t_{\text{eff}}(\text{HS}-)$ | $t_{\text{eff}}(\text{LS}+)$ | $t_{\text{eff}}(\text{LS}-)$ | $t_{\text{eff}}(\text{ges})$ | $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ | $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$ |
|-------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 121   | 0,77(1)                      | 0,76(1)                      | 0,55(1)                      | 0,51(1)                      | 1,29(1)                      | 0,589(4)                             | 0,575(3)                       |
| 121,5 | 0,85(1)                      | 0,86(2)                      | 0,44(1)                      | 0,41(1)                      | 1,28(1)                      | 0,669(4)                             | 0,645(3)                       |
| 122   | 0,91(1)                      | 0,91(1)                      | 0,39(1)                      | 0,37(1)                      | 1,29(1)                      | 0,705(4)                             | 0,678(4)                       |
| 123   | 0,96(2)                      | 0,95(2)                      | 0,34(1)                      | 0,31(1)                      | 1,28(1)                      | 0,747(4)                             | 0,718(3)                       |
| 124   | 0,99(2)                      | 0,99(2)                      | 0,296(8)                     | 0,271(9)                     | 1,27(1)                      | 0,777(3)                             | 0,746(3)                       |
| 125   | 1,01(2)                      | 1,03(2)                      | 0,27(1)                      | 0,27(1)                      | 1,29(1)                      | 0,792(3)                             | 0,765(4)                       |
| 126   | 1,02(2)                      | 1,04(2)                      | 0,25(1)                      | 0,24(1)                      | 1,28(1)                      | 0,808(3)                             | 0,781(4)                       |
| 127   | 1,04(2)                      | 1,05(2)                      | 0,227(9)                     | 0,21(1)                      | 1,26(1)                      | 0,827(3)                             | 0,796(3)                       |
| 128   | 1,05(2)                      | 1,05(2)                      | 0,22(1)                      | 0,20(1)                      | 1,26(1)                      | 0,834(4)                             | 0,804(4)                       |
| 129   | 1,04(2)                      | 1,06(2)                      | 0,203(9)                     | 0,18(1)                      | 1,24(1)                      | 0,845(3)                             | 0,815(3)                       |
| 130   | 1,04(2)                      | 1,06(2)                      | 0,186(7)                     | 0,171(8)                     | 1,23(1)                      | 0,855(3)                             | 0,825(3)                       |
| 135   | 1,05(2)                      | 1,06(2)                      | 0,140(7)                     | 0,127(8)                     | 1,19(1)                      | 0,887(3)                             | 0,861(3)                       |
| 140   | 1,04(2)                      | 1,05(2)                      | 0,112(7)                     | 0,102(8)                     | 1,15(1)                      | 0,907(3)                             | 0,883(3)                       |
| 160   | 0,94(1)                      | 0,95(1)                      | 0,055(5)                     | 0,047(6)                     | 0,99(1)                      | 0,949(2)                             | 0,932(3)                       |
| 180   | 0,84(1)                      | 0,86(1)                      | 0,034(5)                     | 0,025(6)                     | 0,878(8)                     | 0,966(2)                             | 0,953(4)                       |
| 200   | 0,72(1)                      | 0,73(2)                      | 0,02(1)                      | 0,02(2)                      | 0,749(9)                     | 0,97(1)                              | 0,958(8)                       |
| 220   | 0,61(1)                      | 0,63(5)                      | 0,01(2)                      | 0,01(5)                      | 0,63(2)                      | 0,98(2)                              | 0,97(1)                        |
| 240   | 0,541(8)                     | 0,552(8)                     | -                            | -                            | 0,547(6)                     | > 0,98                               | 0,980(4)                       |
| 260   | 0,462(7)                     | 0,464(7)                     | -                            | -                            | 0,463(5)                     | > 0,98                               | > 0,98                         |
| 280   | 0,386(7)                     | 0,392(7)                     | -                            | -                            | 0,389(5)                     | > 0,98                               | > 0,98                         |
| 300   | 0,324(5)                     | 0,328(5)                     | -                            | -                            | 0,326(4)                     | > 0,98                               | > 0,98                         |

daß im Fall einer LS-Linienbreite von 0,4 bis 0,5 mm/s bei den in dieser Arbeit erreichten Zählraten etwa 30 Tage Meßzeit nötig wären, um bei Raumtemperatur 1 % LS-Anteil wenigstens mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3 zu erfassen. Zumindest bei der hier untersuchten Substanzklasse ist deshalb die Vollständigkeit des Spinübergangs im Hochtemperaturbereich Mössbauer-spektroskopisch praktisch nicht meßbar. Aus diesem Grund sind in der Tab. 3.2 oberhalb von 220 K lediglich Abschätzungen für den Mindestanteil an HS angegeben.

In der Abb. 3.2a ist  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  gegen die Temperatur im Bereich von 50 bis 300 K aufgetragen, in Abb. 3.2b nochmals gespreizt im Bereich von 100 bis 150 K. Die Abb. 3.2c zeigt die graphische Auftragung der Ableitung der Spinübergangskurve nach der Temperatur.

Aus den drei Abbildungen geht hervor, daß der Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  - im Gegensatz zu den Ergebnissen aller früheren Messungen (s. Kap. 1.2) - einen zweistufigen Spinübergang aufweist. Mit steigender Temperatur kommt es in einem ersten Schritt bis etwa 113 K zur Ausbildung eines zunehmend steil verlaufenden Anstiegs des HS-Anteils. Es schließt sich ein flacheres Teilstück von etwa 8 K Breite an, in dem der HS-Anteil von etwa 40 auf 55 % wächst. Ab ca. 121 K folgt ein zweiter abrupter Anstieg, der in eine asymptotische Annäherung an die 100 %-Grenze bei Raumtemperatur ausläuft. Definiert man - abweichend vom üblichen Modus - die Übergangstemperatur  $T_c$  als Wendepunkt der Spinübergangskurve, muß man hier von zwei aufeinanderfolgenden Spinübergängen mit Übergangstemperaturen von 113 K bzw. 121 K sprechen.

Ein solches Verhalten ist völlig ungewöhnlich und wurde bisher bei keiner anderen Spinübergangsverbindung beobachtet.

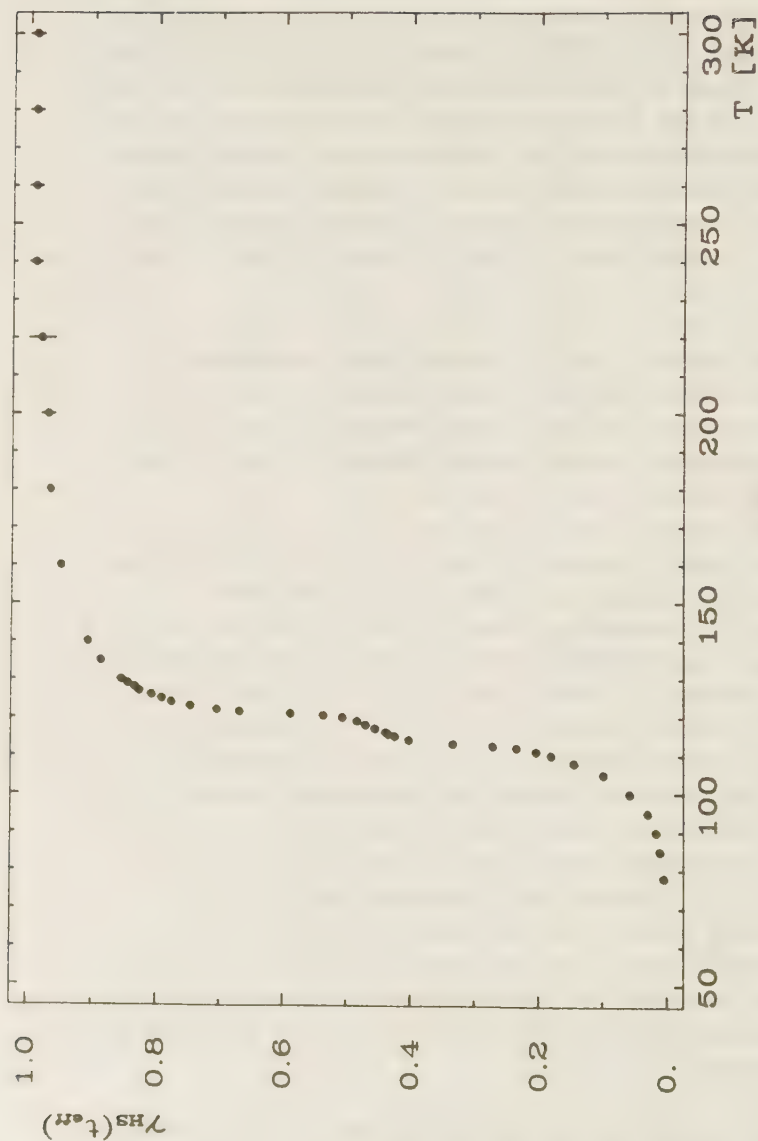


Abb. 3.2a: Auftragung des dickenkorrigierten HS-Anteils  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gegen die Temperatur im Bereich von 50 bis 300 K.

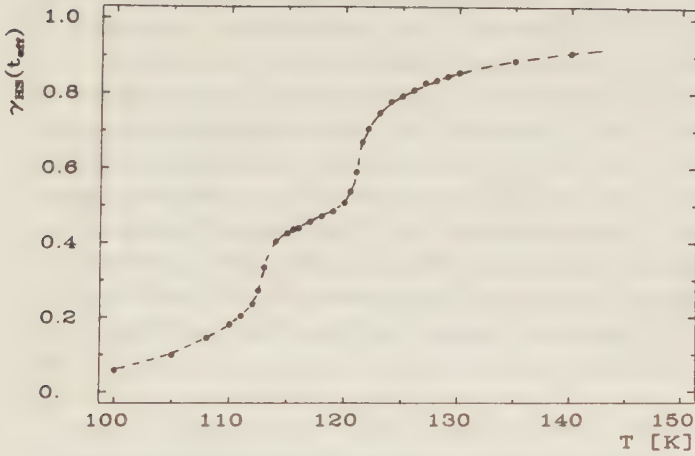


Abb. 3.2b: Auftragung analog Abb. 3.2a, aber im Temperaturbereich von 100 bis 150 K.

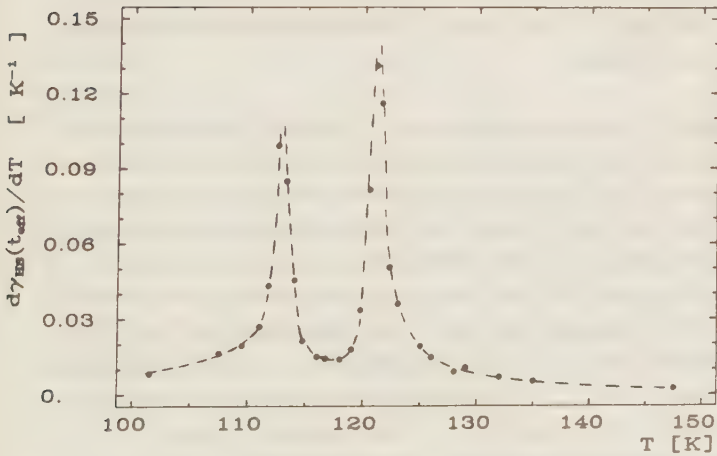


Abb. 3.2c: 1. Ableitung der Spinübergangskurve aus Abb. 3.2b nach der Temperatur ( $d\gamma_{HS}(t_{eff})/dT$ ).

Während die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung des HS-Zustands,  $IS_{HS}$ , lediglich vom Einfluß des quadratischen Dopplereffekts geprägt ist (siehe Abb. 3.3a), weist die Isomerieverschiebung des LS-Zustands,  $IS_{LS}$ , einen deutlich erkennbaren Anstieg in der Umgebung der Spinübergangstemperatur auf (siehe Abb. 3.3b). Hier könnten sich Veränderungen in der Elektronendichte am Kernort der LS-Komplexe bemerkbar machen, möglicherweise als Ursache oder als Folge der Stufe im Spinübergang der Verbindung. Da dieser Effekt bei anderen Komplexen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, noch deutlicher zutage tritt, soll die ausführliche Diskussion bis dahin zurückgestellt werden (siehe Kap. 3.3.2).

Die Abweichung des Spinübergangs in  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  von dem bei ähnlichen Verbindungen gefundenen Verlauf spiegelt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen beider Spinzustände wider. In Abb. 3.4a bzw. b sind  $QS_{HS}$  bzw.  $QS_{LS}$  im Temperaturbereich von 50 - 300 K bzw. 0 - 200 K dargestellt. Die Abb. 3.4c zeigt beide Größen zusammen mit dem Verlauf des HS-Anteils. Der Spinübergang ist offensichtlich mit einer Veränderung der Quadrupolaufspaltungen verknüpft:

Im Bereich der Übergangstemperatur verringert sich mit steigendem HS-Anteil  $QS_{HS}$  um etwa 0,03 mm/s, während  $QS_{LS}$  um fast den gleichen Betrag ansteigt. Wegen der normalerweise außerordentlich geringen Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des Fe(II)-LS-Zustands ist der Effekt in diesem Fall besonders auffällig. Aus Mössbauer-Messungen im Magnetfeld ist bekannt, daß bei dem hier untersuchten Komplex die Feldgradienten des HS- bzw. LS-Zustands unterschiedliche Vorzeichen haben /KÖH 82/. Eine gleichsinnige Änderung des Gitterbeitrages zu  $QS_{HS}$  bzw.  $QS_{LS}$  hätte deshalb unterschiedliche Auswirkungen auf die Quadrupolaufspaltungen der beiden Spinzustände und könnte den beobachteten Effekt erklären.



In Abb. 3.5 ist  $Q_{LS}$  als Funktion des HS-Anteils aufgetragen. Aus der Darstellung geht die nahezu lineare Abhängigkeit vom Spinumwandlungsgrad hervor, die nur im Bereich von ca. 30 % HS-Anteil unterbrochen zu sein scheint. Ob dies mit dem Beginn der Stufe im Spinübergang zusammenhängt, kann aus den Messungen nicht zweifelsfrei festgestellt werden, doch liegt die Vermutung nahe. Davon unabhängig ergibt sich aus den Daten, daß die Quadrupolaufspaltung der LS-Komplexe, die neben Beiträgen durch anisotrope Elektronenverteilung in den Molekülorbitalen überwiegend durch den vom Kristallgitter hervorgerufenen Feldgradienten bestimmt wird, in weiten Bereichen des Spinübergangs näherungsweise linear von der mittleren Zusammensetzung des Kristalls abhängt.

Im Gegensatz zu Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung weisen die Resonanzlinienbreiten der beiden Spinzustände keine signifikante Abhängigkeit vom HS-Anteil auf. Berechnet man nach Heberle /HEB 68/ aus der effektiven Dicke die theoretisch zu erwartende Linienbreite, so zeigt sich, daß die experimentellen Werte im Bereich zwischen 100 und 200 K nur um maximal 10 % größer sind. Im Gegensatz dazu fanden Ganguli et al. /GAN 82/ bei  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  einen auffälligen Anstieg der Linienbreite des HS-Zustands in der Umgebung der Spinübergangstemperatur. Da für dieses System später von Müller et al. /MÜL 82/ das Auftreten eines Phasenübergangs erster Ordnung nachgewiesen wurde, handelt es sich in diesem Fall möglicherweise um die Auswirkung einer Domänenverteilung. König et al. /KÖN 83/ berichten in einer kürzlich publizierten Arbeit über Linienverbreiterungen beim Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{bts})_2(\text{NCS})_2]$ . Die Autoren schließen daraus auf einen Nukleationsmechanismus des Übergangs.



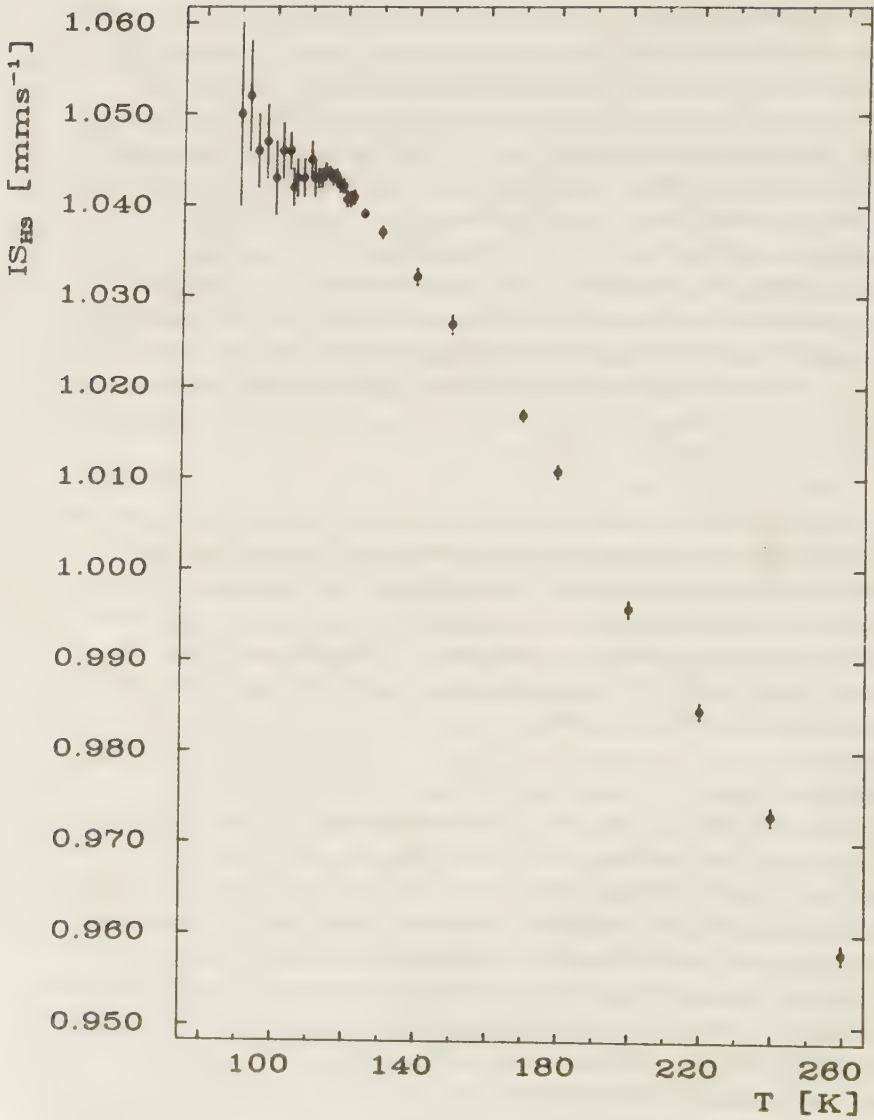


Abb. 3.3a: Isomerieverschiebung des HS-Dubletts von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  ( $IS_{HS}$ ) als Funktion der Temperatur

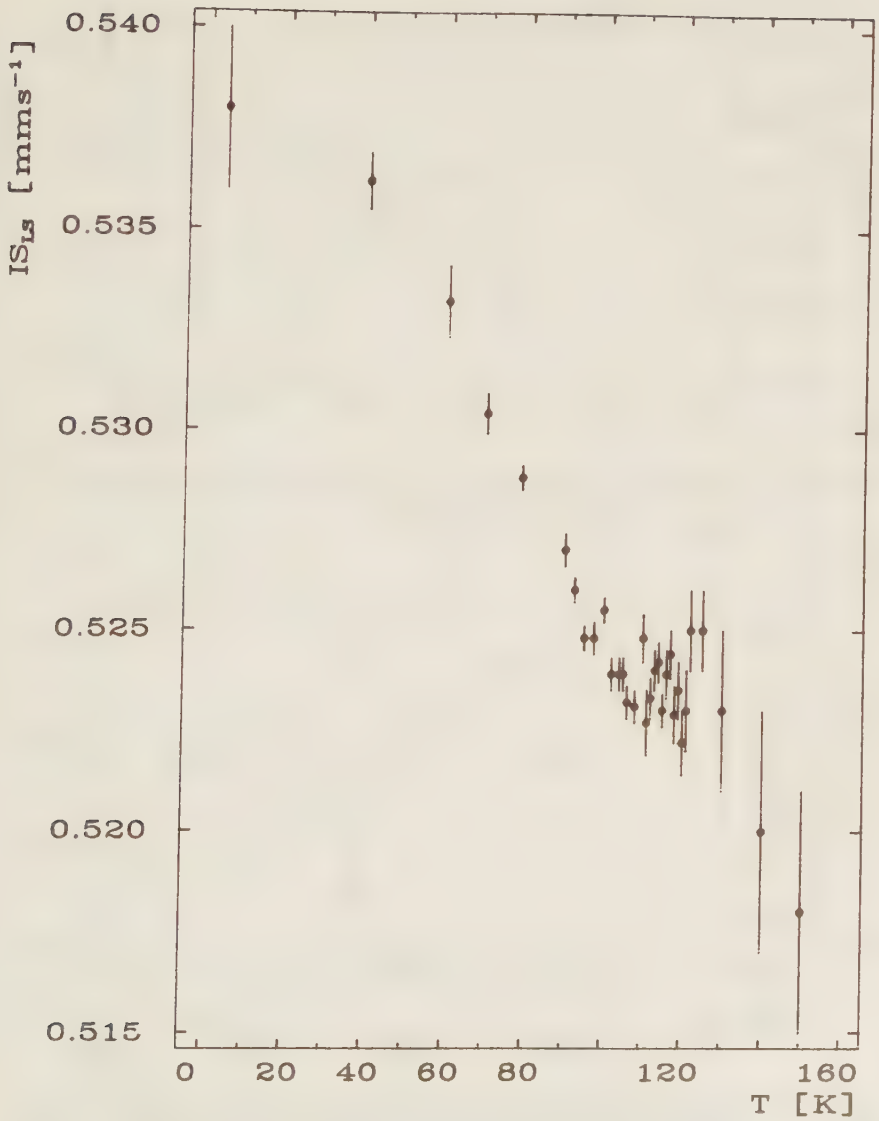


Abb. 3.3b: Isomerieverschiebung des LS-Dubletts von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  ( $IS_{LS}$ ) als Funktion der Temperatur

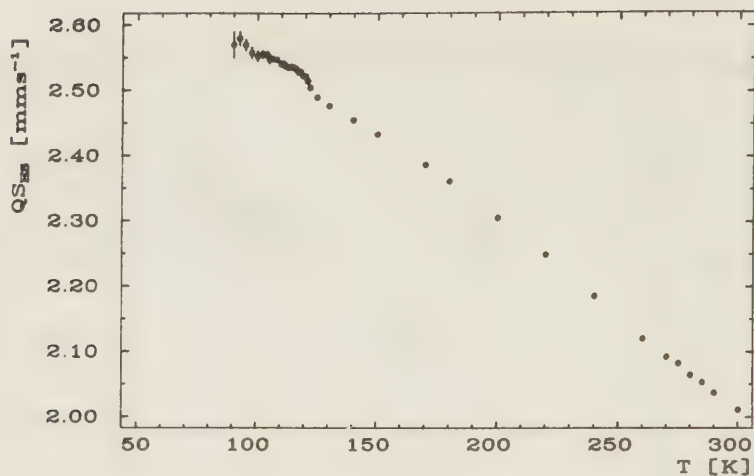


Abb. 3.4a: Quadrupolaufspaltung des HS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{QS}_{\text{HS}}$ ) als Funktion der Temperatur

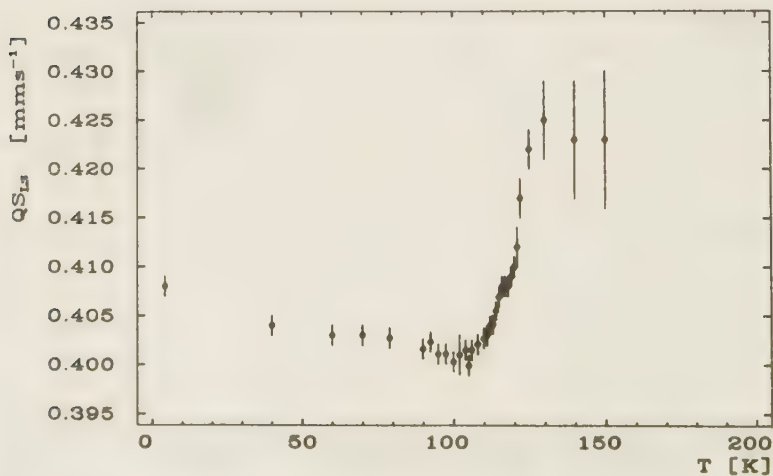


Abb. 3.4b: Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{QS}_{\text{LS}}$ ) als Funktion der Temperatur

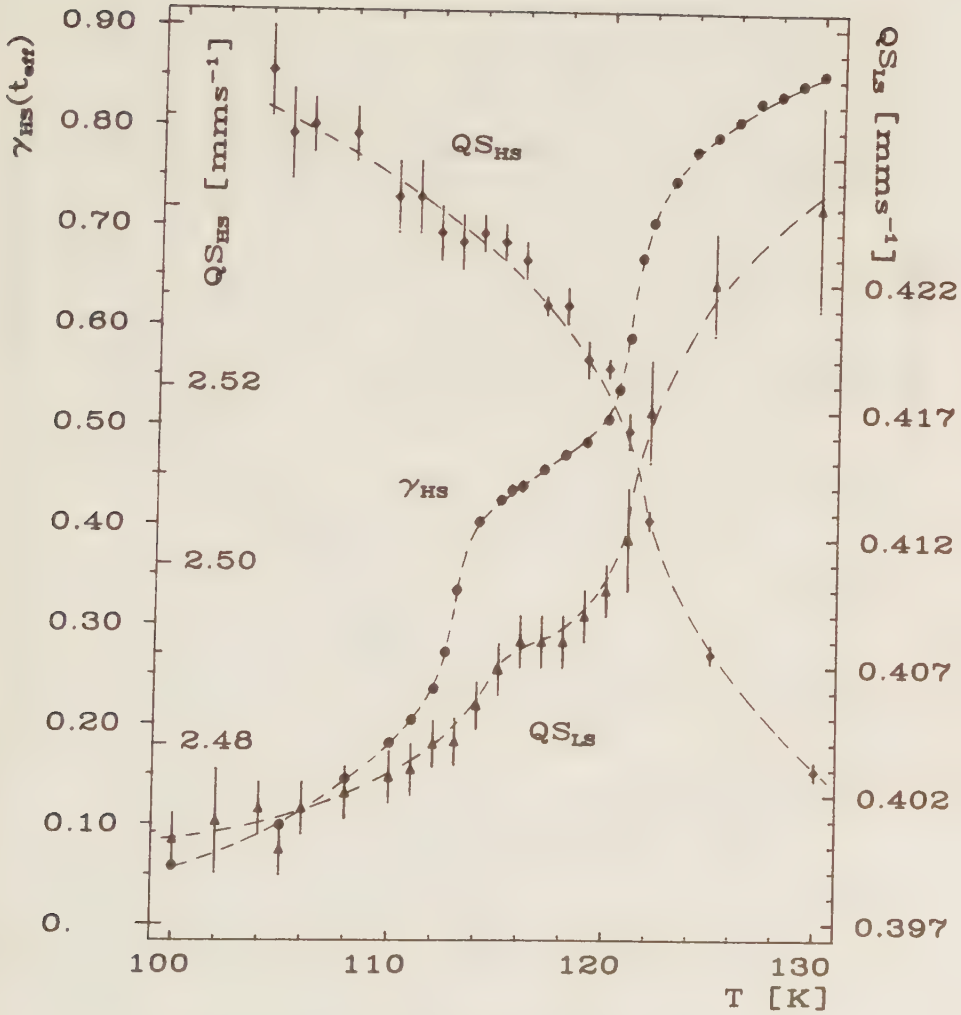


Abb. 3.4c: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von  $QS_{HS}$ ,  $QS_{LS}$  und  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  im Spinübergangsbereich von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$

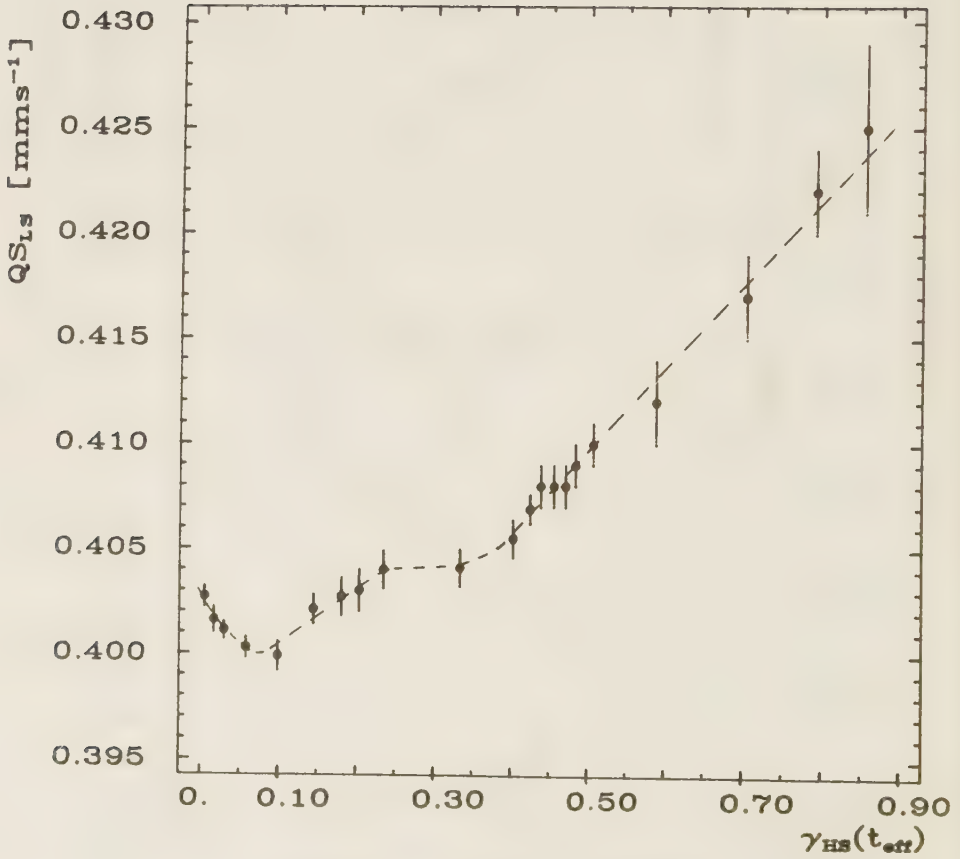


Abb. 3.5: Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $QS_{LS}$ ) als Funktion des dickenkorrigierten HS-Anteils  $\gamma_{HS}(t_{eff})$

Ebenso wie die Stufenstruktur des Spinübergangs selbst wurden auch die damit gekoppelten Veränderungen in den Isomerieverschiebungen und den Quadrupolaufspaltungen der Mössbauer-Resonanzlinien von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  in früheren Arbeiten nicht beschrieben. Ein Hinweis auf die Ursache, weshalb diese auffälligen Merkmale bisher übersehen wurden, ergibt sich aus dem Vergleich der in Abb. 3.2 a - c dargestellten Messung mit den von Sorai et al. /SOR 77/ publizierten Daten. In Abb. 3.6 sind beide Kurven graphisch dargestellt (Kurve a:  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ , diese Arbeit; Kurve b: aus /SOR 77/). Offensichtlich ist die in Kurve a sehr auffällige Stufe in Kurve b kaum erkennbar. Hierfür sind zwei Gründe maßgebend:

- 1) Die Zahl der Meßpunkte im entscheidenden Temperaturintervall zwischen 110 und 130 K reicht zur Charakterisierung der Stufe nicht aus.
- 2) Der von Sorai gemessene Spinübergang verläuft wesentlich flacher, was die Erkennung der Anomalie erschwert.

Die Tatsache, daß bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zwei so unterschiedliche Spinübergänge gemessen wurden, zeigt, daß das Spinübergangsverhalten dieser Substanz nicht problemlos zu reproduzieren ist.

Eine systematische Untersuchung ergab, daß die Ursache dieser Schwankungen in den Details der Probenpräparation liegt. Abb. 3.7 zeigt zwei typische Ergebnisse von Spinübergangsmessungen aus einer Serie von fünf unabhängig hergestellten Proben von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ - (HS-Anteile ohne Dickenkorrektur). Es handelte sich dabei sowohl um Rohprodukte (s. Kap. 2.2.2) als auch um grob-

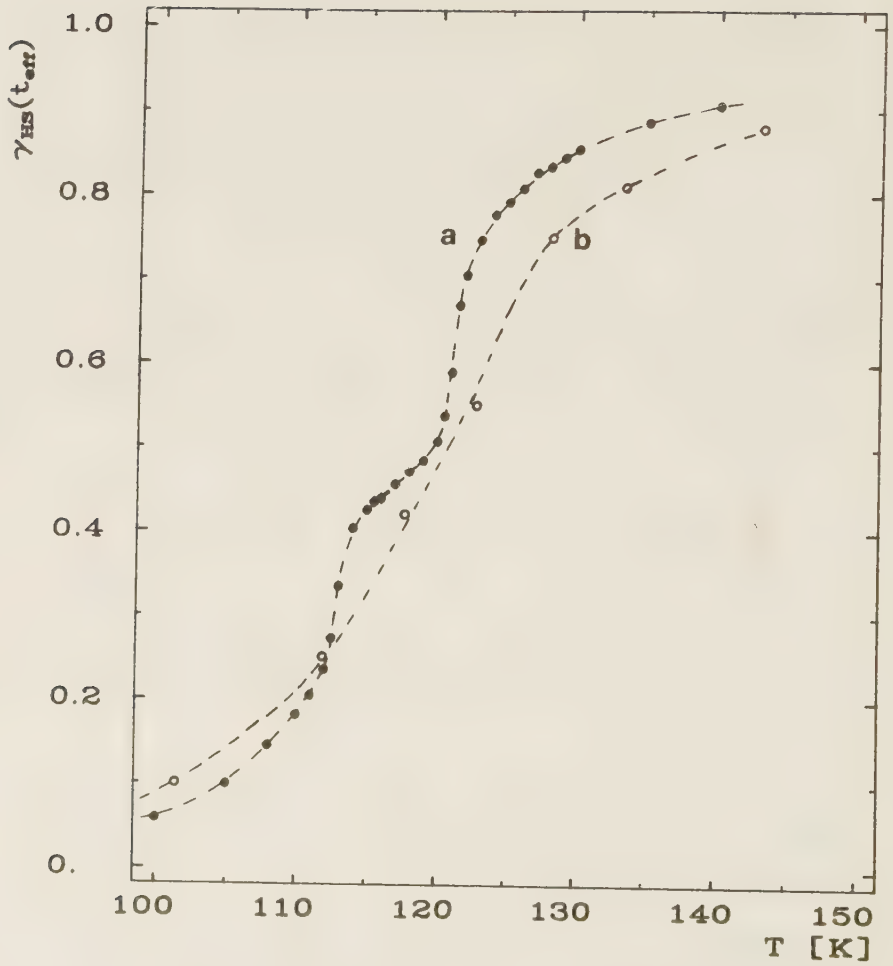


Abb. 3.6: Vergleich des in dieser Arbeit gemessenen Spinübergangs von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{CL}_2 \cdot \text{EtOH}$  mit den von Sorai et al. /SOR 77/ publizierten Daten

a)  $\gamma_{HS}(t_{eff})$ , diese Arbeit

b)  $\gamma_{HS}$ , aus /SOR 77/

kristallines Material. Abgesehen von diesem Unterschied waren die Proben für die Messungen in ähnlicher Weise vorbereitet worden. Die individuellen Spinübergänge unterscheiden sich dennoch sowohl in ihrer Steilheit als auch in den Übergangstemperaturen  $T_c$  ( $118 \text{ K} \lesssim T_c \lesssim 121 \text{ K}$ ).

Weitaus drastischer wird der Spinübergang durch intensives Zermahlen des umkristallisierten Komplexes in einer Kugelmühle (Mantel und Kugeln aus Stahl, 0,5 h, Argon-Füllgas) beeinflusst: Abb. 3.8 zeigt den HS-Anteil als Funktion der Temperatur vor (a) und nach (b) dem Zermahlen. Obwohl das Material keinerlei Mössbauer-spektroskopisch erkennbare chemische Veränderungen aufweist, ist der Spinübergang nach dem Mahlen stark abgeflacht und sowohl im Tief- als auch im Hochtemperaturbereich unvollständig (Restpara- bzw. Restdiamagnetismus). Die Temperatur, bei der 50 % HS-Moleküle vorliegen, ist auf 124 K erhöht, die Temperatur maximaler Steigung der Übergangskurve liegt bei etwa 126 K. Ähnliche, wenn- gleich weniger ausgeprägte Änderungen im Spinübergangsverhalten lassen sich auch durch Pressen des grobkristallinen Komplexes analog zur Herstellung eines IR-Absorbers (5 kbar, 20 Minuten) erreichen (Kurve c in Abb. 3.8). In weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß durch unterschiedlich intensive mechanische Bearbeitung der Kristalle ein breites Spektrum von Spinübergängen erzeugt werden kann. Sie zeichnen sich gegenüber dem unbehandelten Material durch folgende Merkmale aus:

- erheblich verringerte Steilheit und Verschmierung der charakteristischen Zwei-Stufen-Struktur des Übergangs,
- um einige Kelvin erhöhte Spinübergangstemperatur
- unvollständiger Übergang (Restpara- und Restdiamagnetismus).



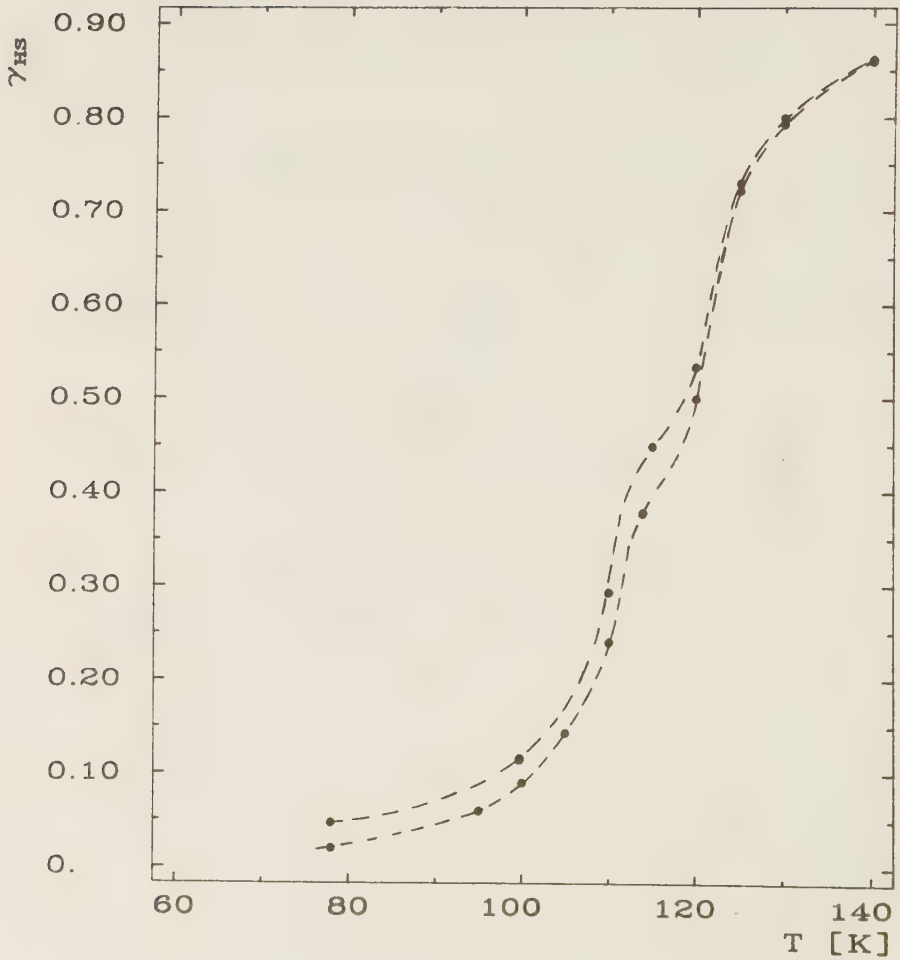


Abb. 3.7: Bei verschiedenen Proben von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gemessene Streuung des Spinübergangsverhaltens. Auftragung des nicht dickenkorrigierten HS-Anteils  $\gamma_{HS}$  gegen die Temperatur.

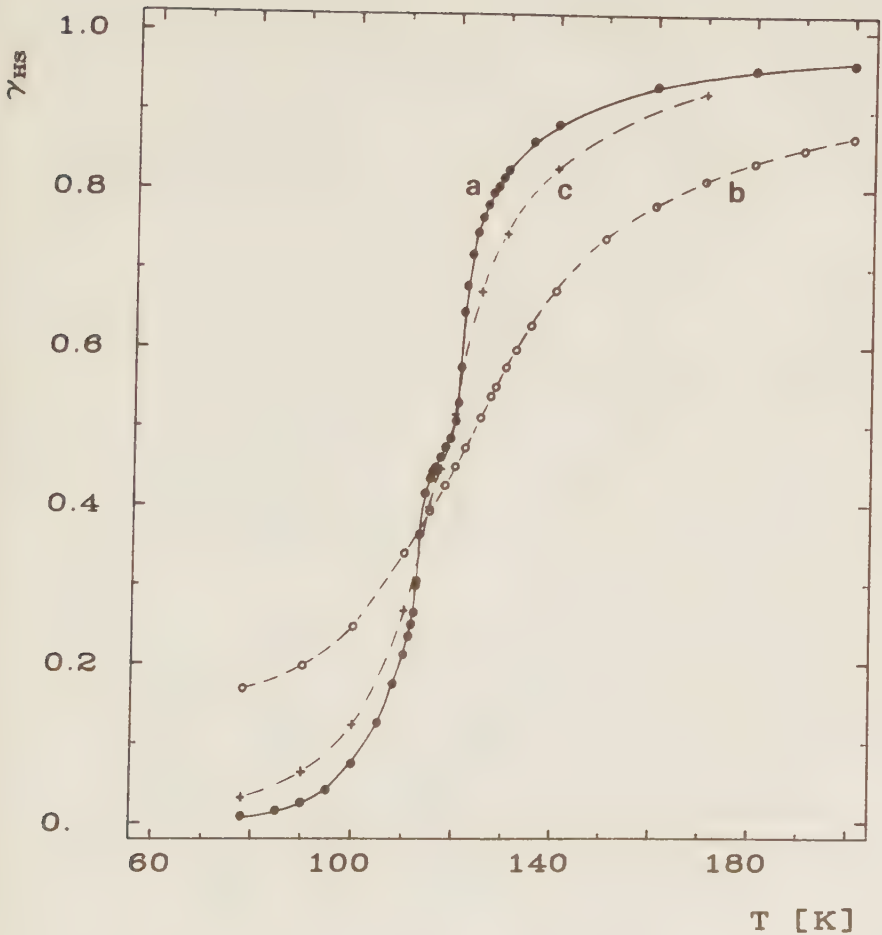


Abb. 3.8: Beeinflussung des Spinübergangs von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  durch mechanische Bearbeitung:  
a) Probe unbehandelt  
b) nach Mahlen in Kugelmühle (Stahlkugeln, 0,5 h, Ar-Schutzgas)  
c) nach Druckanwendung (5kbar, 20 min).  
Aufgetragen ist jeweils der nicht dickenkorrigierte HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  gegen die Temperatur.

Diese Beobachtungen stimmen mit kürzlich publizierten Ergebnissen aus Untersuchungen anderer Systeme überein /HAD 81/MÜL 82/. Insbesondere die Steilheit des Spinübergangs sowie die Ausprägung der Stufe stellen nach den vorliegenden Erfahrungen ein gutes Maß für die Qualität der jeweiligen Probe dar. Dies bedeutet jedoch, daß eine ausreichende Zahl von Messungen im Spinübergangsbereich jeder neu hergestellten Substanzprobe durchgeführt werden muß, bevor deren Qualität beurteilt werden kann.

Wie bereits im Kap. 2.2.2 erläutert, wurde durch Ausfällen mit Petrolether feinkristallines  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  erzeugt, das die Herstellung gleichmäßig gepackter Absorber erlaubte. In Abb. 3.9 sind zwei Spinübergänge aus einer Serie von vier in dieser Weise unabhängig voneinander hergestellten, feinkristallinen Proben aufgetragen. Alle vier Übergänge liegen in dem durch die beiden Kurven begrenzten Intervall. Auch hier ist noch eine gewisse Streuung erkennbar, allerdings im Vergleich zur Abb. 3.7 stark reduziert.

Die Übergänge unterscheiden sich nur noch in ihrer Steilheit, jedoch nicht mehr in ihrer Übergangstemperatur. Eine der so präparierten Proben wies den steilsten im Verlauf dieser Arbeit gefundenen Spinübergang auf, der in allen Details sehr gut mit dem magnetisch gemessenen Übergang bei sorgfältig behandeltem grobkristallinem  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  vergleichbar ist /KÖH 82/. Offenbar führt die beschriebene Fällungsmethode reproduzierbar zu relativ störungsfreiem Material.

Dennoch bleibt festzuhalten, daß beim Vergleich verschiedener Spinübergangssysteme geringfügige Unterschiede in der Steilheit von Spinübergängen nur mit großer Vorsicht quantitativ interpretiert werden dürfen, da auch ähnlich hergestellte, chemisch identische Proben in dieser Hinsicht merklich differieren können.

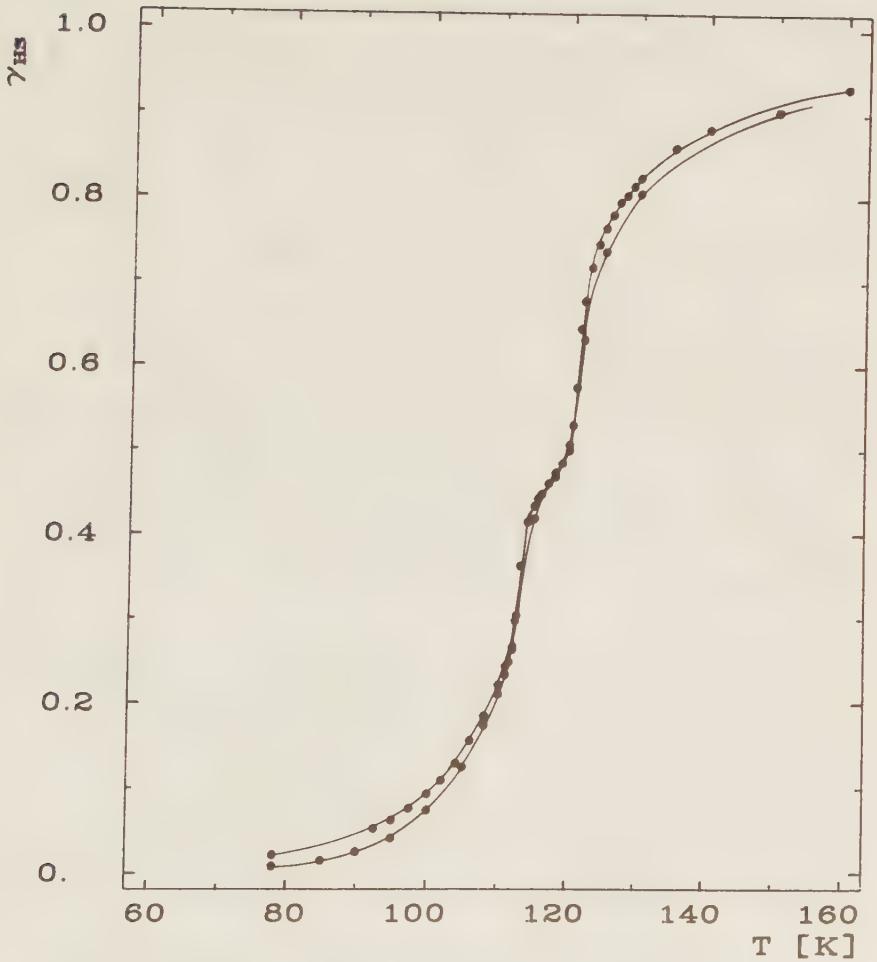


Abb. 3.9: Gemessene Streuung des Spinübergangsverhaltens verschiedener, mit Petrolether aus Ethanol gefällter Proben von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Auftragung des nicht dickenkorrigierten HS-Anteils  $\gamma_{HS}$  gegen die Temperatur.

Signifikant sind dagegen Parallelverschiebungen von Übergängen ebenso wie deutliche Änderungen sowohl in Steilheit als auch Übergangstemperatur ohne gleichzeitiges Auftreten von Restparamagnetismus. Beide Effekte sind nach den vorliegenden Erkenntnissen durch mechanische Bearbeitung nicht zu erreichen.

### 3.2.2 Vergleich der Mössbauer-spektroskopisch und magnetisch gemessenen HS-Anteile

Der Spinübergang einer sorgfältig hergestellten, gefällten Probe des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurde sowohl Mössbauer-spektroskopisch als auch durch Messung der magnetischen Suszeptibilität untersucht. Bereits von E.W. Müller et al. /MÜL 82/KÖP 82/ war die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dieser Verbindungen gemessen worden, doch fehlte der quantitative Vergleich mit den Ergebnissen der Mössbauer-Spektroskopie.

Die Abb. 3.10 zeigt die reziproke magnetische Suszeptibilität der Probe als Funktion der Temperatur und Abb. 3.11 den daraus berechneten Spinübergang. Diese Abbildung enthält zusätzlich die aus den Mössbauer-Spektren entnommenen HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ . Insgesamt besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Meßkurven. Zwischen 50 und 150 K sind die Werte praktisch identisch, oberhalb davon liegt die Abweichung bei etwa 1 %.

Diese geringfügige Differenz läßt sich durch Berücksichtigung einer Weiß'schen Konstante  $\Theta$  bei der Auswertung der magnetischen Messungen gemäß

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.5)$$

nahezu völlig beseitigen. Simulationen des Spinübergangs mit verschiedenen  $\Theta$ -Werten ergaben, daß mit  $\Theta = 3 \text{ K}$  eine

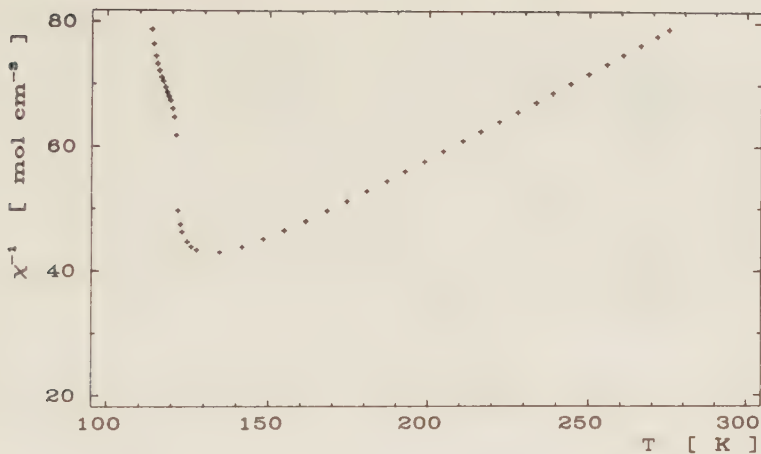


Abb. 3.10: Reziproke magnetische Suszeptibilität von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur

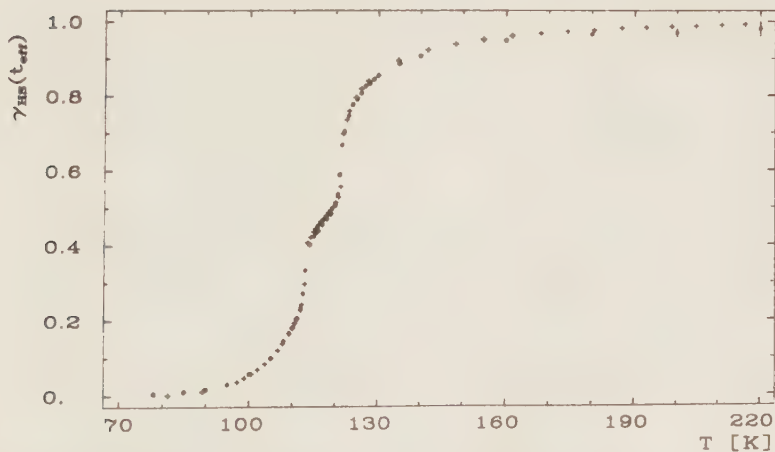


Abb. 3.11. HS-Anteil von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur:  
 (+) berechnet aus der magnetischen Suszeptibilität, Weiß'sche Konstante  $\theta = 0 \text{ K}$ .  
 (●)  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  aus der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchung, nach Dickenkorrektur

ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden Meßkurven im gesamten Temperaturbereich erzielt werden kann. Die so berechneten Werte sind in der Abb. 3.12 aufgetragen.

Daraus folgt unmittelbar, daß für die Debye-Waller-Faktoren  $f_{HS, LS}$  des HS- bzw. LS-Zustands von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  im gesamten untersuchten Temperaturbereich in sehr guter Näherung

$$f_{HS}(T) \approx f_{LS}(T)$$

gilt.

Es handelt sich hier um den ersten experimentellen Beleg für die Übereinstimmung der Debye-Waller-Faktoren von HS- und LS-Zustand bei einer Verbindung mit graduelltem Spinübergang. In allen früheren Publikationen zu dieser Problematik war stets ein wesentlich größerer Debye-Waller-Faktor des LS-Zustands postuliert worden /KÖN 72/KÖN 73/KÖN 73b/ /KÖN 74/KÖN 74b/KAN 76/KÖN 78/KÖN 79c/KÖN 83/.

Während bei Komplexverbindungen mit abruptem Spinübergang strukturelle Phasenumwandlungen und daraus folgende Änderungen des Debye-Waller-Faktors plausibel erscheinen, müssen die publizierten Daten bei Systemen mit graduelltem Übergang im Licht der hier dargestellten Ergebnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Insbesondere ist zu berücksichtigen, daß in keiner früheren Arbeit der in Kap. 3.2.1 ausführlich diskutierten Problematik der Probenpräparation Rechnung getragen wurde. So wurden z. B. auch Systeme mit unvollständigem Übergang untersucht /KÖN 74b/KÖN 78/, bei denen die magnetischen Momente der reinen Spinzustände nicht genau bestimmbar sind. Daraus abgeleitete Debye-Waller-Faktoren sind mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

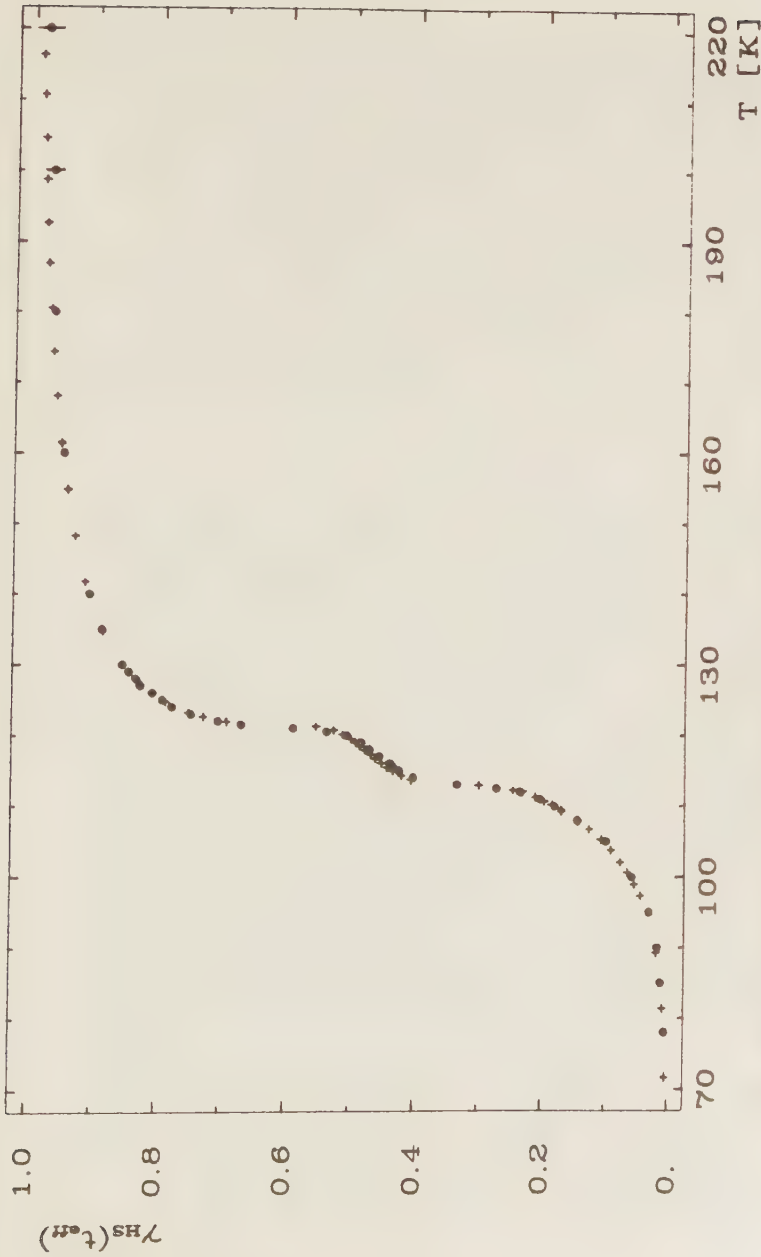


Abb. 3.12: HS-Anteil von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur:

(+) berechnet aus der magnetischen Suszeptibilität, Weiß'sche

Konstante  $\theta = 3 \text{ K}$

(•)  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  aus der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchung,  
nach Dickenkorrektur



Auch der hier dargestellte Vergleich der Mössbauer-spektroskopischen bzw. magnetochemischen Messungen am System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ist statistischen und systematischen Fehlern unterworfen. Die in Kap. 2.3.5.1 erwähnte durchschnittliche Temperaturdifferenz von etwa 0,5 K zwischen dem Mössbauer-Meßstand und dem FONER-Magnetometer könnte lediglich in den steileren Bereichen des Spinübergangs zu merklichen Abweichungen zwischen den beiden Meßkurven führen, doch sind entsprechende Unstimmigkeiten nicht erkennbar. Größere Bedeutung kommt dagegen der Weiß'schen Konstante  $\Theta$  zu, die den Kurvenverlauf bei HS-Anteilen oberhalb von etwa 0,5 maßgeblich beeinflußt.

In der Literatur zu Spinübergangssystemen werden für  $\Theta$  Werte zwischen -38 K und 60 K angegeben /SYL 67/KÖN 74 b/. Der hier verwendete Wert liegt in diesem Intervall. Prinzipiell kann  $\Theta$  aus der Auftragung von  $1/\chi$  gegen T durch Extrapolation der Hochtemperaturwerte auf  $T = 0$  K bestimmt werden. Besonders bei graduellen Übergängen weist der so ermittelte Wert jedoch eine erhebliche Fehlerbreite auf. Legt man z.B. bei der hier vorliegenden Messung durch die ersten fünf Wertepaare von  $\chi^{-1}$  (siehe Abb. 3.10) im Bereich zwischen 300 und 280 K eine Ausgleichsgerade, ergibt sich für  $\Theta$  etwa 1 K, nahe dem Wert, der in der vorliegenden Auswertung verwendet wurde. Die Verwendung der ersten 12 Werte zwischen 300 und 250 K liefert dagegen -5 K. Offenbar bildet sich in diesem Temperaturintervall bereits eine merkliche Menge an LS-Komplexen, so daß es zu einer Abflachung von  $1/\chi = f(T)$  und einer scheinbaren Verschiebung von  $\Theta$  zu kleineren Werten kommt.

Abschließend soll abgeschätzt werden, welcher Unterschied zwischen  $f_{\text{HS}}$  und  $f_{\text{LS}}$  mit der gefundenen Übereinstimmung der magnetochemischen und Mössbauer-spektroskopischen Spinübergangsmessungen verträglich ist, wenn Meß- und Auswertefehler berücksichtigt werden.

Bezeichnet man mit  $x_{\text{HS}}$  den (magnetochemisch meßbaren) tatsächlich vorhandenen Molenbruch an HS-Molekülen im Kristallgitter und gilt ferner  $f_{\text{LS}} = f_{\text{HS}} (1 + \alpha)$ , so folgt für den Mössbauer-spektroskopisch gemessenen, dickenkorrigierten HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$

$$\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}}) = \frac{f_{\text{HS}} x_{\text{HS}}}{f_{\text{HS}} x_{\text{HS}} + f_{\text{HS}} (1 + \alpha) (1 - x_{\text{HS}})} \quad (3.6)$$

bzw. nach Umformung:

$$\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}}) = \frac{x_{\text{HS}}}{1 + \alpha (1 - x_{\text{HS}})} \quad (3.7)$$

Berechnet man für gegebenes  $\alpha$  aus  $x_{\text{HS}}$  den meßbaren Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$ , so zeigt sich, daß schon für  $\alpha = 0,05$  der aus den Mössbauer-Spektren berechnete HS-Anteil im Bereich zwischen 20 und 80 % HS systematisch um etwa 1 % zu tief liegt. Es kommt dadurch zu einer Parallelverschiebung der gesamten Übergangskurve zu höheren Temperaturen. Bei  $\alpha = 0,1$  liegt die Abweichung bei 1 - 2 % und bei  $\alpha = 0,15$  bei über 3 %. In diesem Fall liegt auch bei 10 % bzw. 90 % HS-Anteil eine deutlich den Meßfehler übersteigende Differenz von 1 % vor. Auch bei Berücksichtigung der Unsicherheit in  $\Theta$  läßt sich durch den Vergleich der beiden Meßkurven eine systematische Abweichung dieser Größe ausschließen. Die Differenz zwischen  $f_{\text{HS}}$  und  $f_{\text{LS}}$  liegt deshalb sicher unterhalb von 15 %. Es sei bereits hier erwähnt, daß aufgrund der unterschiedlichen Metall-Ligand-Schwingungsfrequenzen der beiden Spinzustände eine exakte Übereinstimmung zwischen  $f_{\text{HS}}$  und  $f_{\text{LS}}$  nicht zu erwarten ist. Dieser Aspekt wird ausführlich im folgenden Kapitel diskutiert.

### 3.2.3 Die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors, der Debye-Temperatur und des Kompressionsmoduls

#### 3.2.3.1 Debye-Waller-Faktor und Debye-Temperatur

Die im vorangegangenen Kapitel gezeigte Übereinstimmung der Debye-Waller-Faktoren von HS- und LS-Zustand bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  erlaubt es, aus den Mössbauer-Messungen den Debye-Waller-Faktor  $f_G$  des aus HS- und LS-Komplexen zusammengesetzten Gitters zu ermitteln. Für  $f_G$  gilt näherungsweise

$$f_G(T) = f_{\text{HS}}(T) = f_{\text{LS}}(T).$$

Zur Berechnung von  $f_G$  werden die in Tab. 3.2 aufgeführten  $t_{\text{eff}}(\text{ges})$ -Werte herangezogen. Nach Gleichung 3.3 ergibt sich daraus  $f_G$  unter Verwendung der Absorbierwaage (0,15 g), der Absorberfläche ( $2 \text{ cm}^2$ ) und des Molekulargewichts (497 g). In der Tabelle 3.3 sind die so berechneten Werte von  $f_G$  zusammengestellt. Ferner enthält die Tabelle die Debye-Temperaturen und den Kompressionsmodul des Gitters in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Berechnung dieser Größen ist weiter unten erläutert.

Der Debye-Waller-Faktor von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  steigt von ca. 0,13 bei 300 K auf etwa 0,87 bei 4,2 K an. Durch Interpolation ergibt sich für 296 K ein Wert von 0,134(2), der ausgezeichnet mit dem von Köhler bei dieser Temperatur gemessenen Wert von 0,136(4) übereinstimmt /KÖH 83/. Köhler registrierte bei seiner Untersuchung gleichzeitig die Mössbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und Natriumnitroprussid und errechnete  $f_G$  aus dem unmittelbaren Vergleich der Resonanzflächen.

Tab. 3.3 Aus den Mössbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ermittelte Debye-Waller-Faktoren  $f_G$  sowie die daraus berechneten Debye-Temperaturen  $\Theta_D$  und Kompressionsmoduln  $K$  des Kristallgitters als Funktion der Temperatur  $T$ . Der Index an  $\Theta_D$  bzw.  $K$  gibt die bei der Berechnung zugrunde gelegte schwingende Masse an.

Vertrauensbereiche:

- a)  $f_G$ : aus den Fehlern von  $t_{\text{eff}}$  (s. Tab. 3.2) berechnet, geschätzte Einwaagestreuung:  
 $\pm 0,002 \text{ g}$
- b)  $\Theta_D$ : Aus der Streuung von  $f_G$  kann im Bereich von 300 bis 100 K eine Streuung von ca. 0,5 %, bei tieferen Temperaturen eine Streuung von ca.  $\pm 3$  bis 4 % abgeschätzt werden.
- c)  $K$ : Aus der Streuung von  $\Theta_D$  folgt für  $K$  im Bereich des Spinübergangs ein Fehler von ca.  $0,008 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ .

| $T \text{ [K]}$ | $f_G$    | $\Theta_D^{450} \text{ [K]}$ | $\Theta_D^{57} \text{ [K]}$ | $K^{450} [10^{10} \text{ N/m}^2]$ |
|-----------------|----------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 300             | 0,129(2) | 50,3                         | 141,5                       | 0,867                             |
| 280             | 0,154(2) | 50,8                         | 143,2                       | 0,886                             |
| 260             | 0,183(2) | 51,4                         | 145,0                       | 0,908                             |
| 240             | 0,216(2) | 52,0                         | 146,6                       | 0,930                             |
| 220             | 0,249(8) | 52,3                         | 147,6                       | 0,942                             |
| 200             | 0,296(4) | 53,2                         | 150,6                       | 0,976                             |
| 180             | 0,347(3) | 54,1                         | 153,6                       | 1,010                             |
| 160             | 0,391(4) | 54,3                         | 154,2                       | 1,019                             |
| 140             | 0,454(4) | 55,4                         | 158,0                       | 1,062                             |
| 135             | 0,470(4) | 55,6                         | 158,8                       | 1,070                             |
| 130             | 0,486(4) | 55,8                         | 159,4                       | 1,079                             |
| 129             | 0,490(4) | 56,0                         | 160,0                       | 1,087                             |
| 128             | 0,497(4) | 56,3                         | 161,2                       | 1,098                             |
| 127             | 0,497(4) | 56,1                         | 160,8                       | 1,091                             |
| 126             | 0,505(4) | 56,5                         | 161,8                       | 1,107                             |
| 125             | 0,509(4) | 56,6                         | 162,0                       | 1,111                             |
| 124             | 0,501(4) | 55,7                         | 159,5                       | 1,076                             |
| 123             | 0,505(4) | 55,8                         | 160,0                       | 1,080                             |
| 122             | 0,509(4) | 55,9                         | 160,5                       | 1,084                             |
| 121,5           | 0,505(4) | 55,4                         | 159,4                       | 1,065                             |

Tab. 3.3 Fortsetzung

| T [K] | $f_G$    | $\epsilon_{D}^{450}$ [K] | $\epsilon_{D}^{57}$ [K] | $\epsilon_K^{450}$ $[10^{10} \text{ N/m}^2]$ |
|-------|----------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|
| 121   | 0,509(4) | 55,7                     | 159,8                   | 1,078                                        |
| 120,5 | 0,512(4) | 55,7                     | 160,4                   | 1,078                                        |
| 120   | 0,510(4) | 55,6                     | 159,4                   | 1,075                                        |
| 119   | 0,516(4) | 55,8                     | 160,2                   | 1,083                                        |
| 118   | 0,515(3) | 55,7                     | 159,4                   | 1,079                                        |
| 117   | 0,522(3) | 55,9                     | 160,4                   | 1,087                                        |
| 116   | 0,521(4) | 55,5                     | 159,2                   | 1,072                                        |
| 115,5 | 0,521(4) | 55,5                     | 159,6                   | 1,072                                        |
| 115   | 0,524(3) | 55,6                     | 159,6                   | 1,076                                        |
| 114   | 0,527(3) | 55,6                     | 160,0                   | 1,076                                        |
| 113   | 0,532(3) | 55,8                     | 160,3                   | 1,085                                        |
| 112,5 | 0,531(3) | 55,5                     | 159,8                   | 1,073                                        |
| 112   | 0,541(3) | 56,2                     | 162,0                   | 1,101                                        |
| 111   | 0,541(3) | 56,0                     | 161,4                   | 1,093                                        |
| 110   | 0,543(3) | 55,9                     | 161,0                   | 1,090                                        |
| 108   | 0,554(3) | 56,3                     | 162,4                   | 1,106                                        |
| 105   | 0,572(3) | 57,1                     | 165,2                   | 1,139                                        |
| 100   | 0,585(3) | 56,9                     | 165,0                   | 1,131                                        |
| 95    | 0,602(4) | 57,1                     | 166,0                   | 1,140                                        |
| 90    | 0,627(4) | 58,0                     | 171                     | 1,177                                        |
| 85    | 0,657(4) | 59,4                     | 175                     | 1,23                                         |
| 78    | 0,671(4) | 58,6                     | 174                     | 1,20                                         |
| 70    | 0,703(4) | 59,2                     | 178                     | 1,23                                         |
| 65    | 0,711(8) | 58,0                     | 175                     | 1,18                                         |
| 60    | 0,730(8) | 58,0                     | 179                     | 1,18                                         |
| 55    | 0,737(7) | 56,6                     | 177                     | 1,12                                         |
| 50    | 0,754(4) | 56                       | 178                     | 1,10                                         |
| 40    | 0,786(8) | 55                       | 185                     | 1,05                                         |
| 30    | 0,809(8) | 52                       | 188                     | 0,93                                         |
| 20    | 0,833(8) | 46                       | 200                     | 0,74                                         |
| 4,2   | 0,865(8) | 32                       | 230                     | 0,36                                         |

In der Abb. 3.13 ist  $-\ln f_G$  gegen die Meßtemperatur aufgetragen. Die Kurve zeigt einen glatten Verlauf ohne Unstetigkeiten, jedoch mit einer deutlich erkennbaren Tendenz zu niedrigeren  $f_G$ -Werten im Bereich des Spinübergangs. Sieht man von dieser Anomalie ab, so unterstützt die dargestellte Temperaturabhängigkeit der Debye-Waller-Faktoren die oben geäußerte Annahme, daß sich HS- und LS-Komplexe in ihrer Bindungsfestigkeit im Gitter nicht merklich unterscheiden: Trotz des drastischen Abfalls des HS-Anteils von 86 auf 18 % im Bereich zwischen 130 und 110 K ändern sich die Gesamtresonanzflächen und damit die  $f_G$ -Werte der Mössbauer-Spektren in erster Näherung nur im Rahmen ihrer zu erwartenden Temperaturabhängigkeiten. Die für den Debye-Waller-Faktor wesentlichen langwelligen Gitterschwingungen (s.u.) werden von den intramolekularen Änderungen beim Spinübergang offensichtlich kaum beeinflusst. Eine detaillierte Analyse der Debye-Waller-Faktoren zeigt im Hinblick auf die gefundene Stufenstruktur des Spinübergangs dennoch interessante Besonderheiten.

Für den Debye-Waller-Faktor gilt ganz allgemein /WEG 66/:

$$f = \exp \left\{ - \overline{(\vec{k} \cdot \vec{x})^2} \right\} \quad (3.8)$$

mit  $k$  = Wellenvektor der  $\gamma$ -Strahlung

und  $x$  = Schwingungsamplitude des Mössbauer-Kerns.

Bildet man den Erwartungswert unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen mittleren Besetzungszahl  $n(\omega)$  harmonischer Oszillatoren, deren Schwingungen im Kristallgitter durch eine Frequenzverteilung  $\rho(\omega)$  charakterisiert sind, ergibt sich:

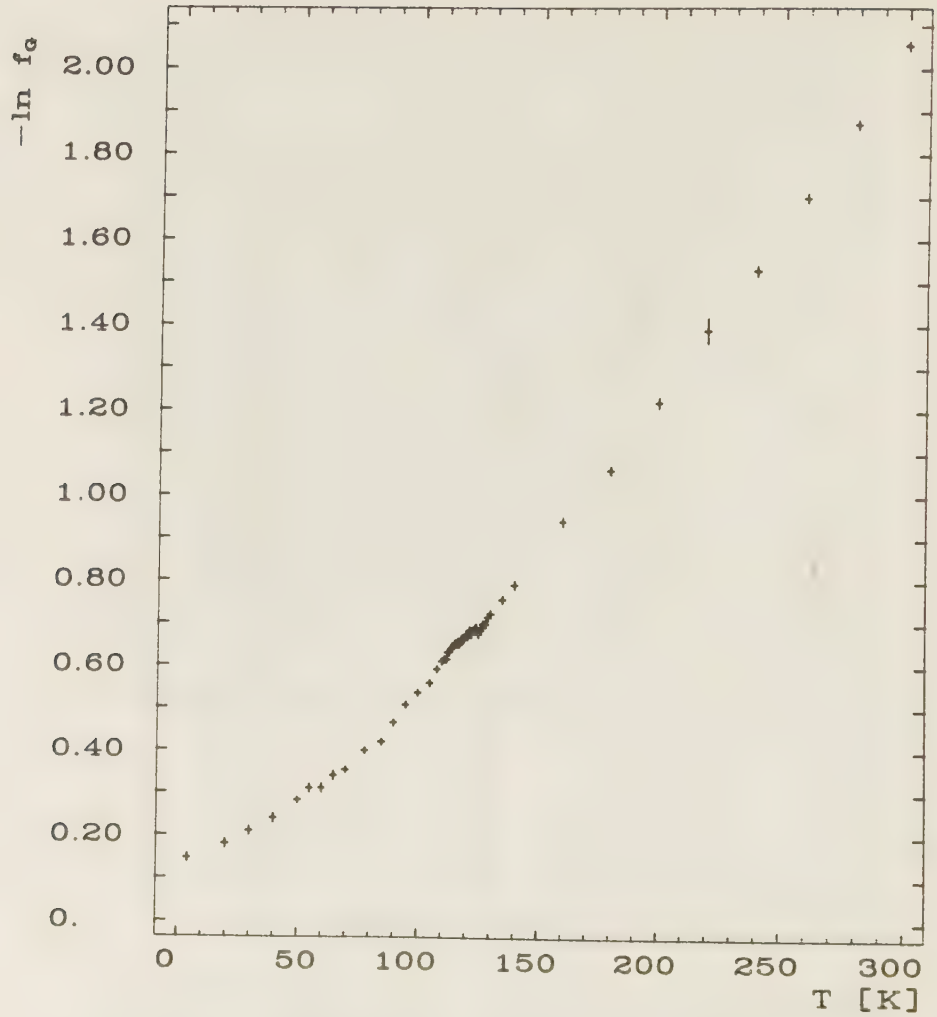


Abb. 3.13: Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors  $f_G$  von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Aufgetragen ist  $-\ln f_G$  gegen die Temperatur  $T$ .

$$f = \exp \left\{ - \frac{2 \cdot E_R}{3N \cdot \hbar} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\omega} \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] \rho(\omega) d\omega \right\} \quad (3.9)$$

Dabei ist  $N$  die Zahl der Oszillatoren im Gitter und  $E_R$  die bei der Emission oder Absorption eines  $\gamma$ -Quants der Energie  $E_\gamma$  auf ein Teilchen der Masse  $M$  übertragene Rückstoßenergie:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2 M c^2} \quad (3.10)$$

Für  $n(\omega)$  gilt:

$$n(\omega) = \left[ \exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.11)$$

Für  $\rho(\omega)$  werden f.a. zwei Näherungen verwendet:

1) das Einsteinmodell mit

$$\rho(\omega) = 3 N \delta(\omega - \omega_E) \quad (3.12)$$

2) das Debye-Modell mit

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{\omega_D^3}{3} \omega^2 \quad \text{für} \quad \omega < \omega_D \\ \rho(\omega) &= 0 \quad \text{für} \quad \omega > \omega_D \end{aligned} \quad (3.13)$$



Statt mit den charakteristischen Frequenzen  $\omega_E$  bzw.  $\omega_D$  wird i.a. mit den entsprechenden Temperaturen  $\Theta_{E,D}$  gerechnet:

$$\hbar \omega_{E,D} = k_B \Theta_{E,D} \quad (3.14)$$

Legt man das Einsteinmodell zugrunde, ergibt sich für  $f$ :

$$f_E = \exp \left[ - \frac{E_R}{k_B \Theta_E} \operatorname{cth} \left( \frac{\Theta_E}{2 T} \right) \right] \quad (3.15)$$

Das Debye-Modell führt zu:

$$f_D = \exp \left[ - \frac{6 E_R}{k_B \Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (3.16)$$

Im Fall eines Kristalls mit  $p$  Atomen in der Elementarzelle lassen sich 3 akustische und  $3(p-1)$  optische Phononenzweige unterscheiden. Bei Molekulkristallen können die intramolekularen Schwingungen der Moleküle, die einen Teil der optischen Phononenzweige bilden, in guter Näherung vom Rest der Gitterschwingungen separiert werden. Sie entsprechen weitgehend den Schwingungen der freien Moleküle. In diesem Fall kann die Bewegung eines komplexgebundenen Mössbauer-Atoms als Resultat der Überlagerung von lokalisierten intramolekularen Molekülschwingungen und intermolekularen Schwingungen der Molekülschwerpunkte angesehen werden. Der Debye-Waller-Faktor läßt sich dann näherungsweise als Produkt aus einem intra- und einem intermolekularen Anteil schreiben:

$$f_G \approx f(\text{intra}) \cdot f(\text{inter}) \quad (3.17)$$

Für die intramolekularen Schwingungen stellt das Einstein-Modell eine angemessene Näherung dar. Es ist informativ, die Größenordnung von  $f(\text{intra})$  für typische Metall-Ligand-Schwingungsfrequenzen im hier untersuchten Temperaturbereich abzuschätzen. Aus Tabelle 3.4 ist zu entnehmen, daß sich für Frequenzen von 200 bzw.  $250 \text{ cm}^{-1}$  Debye-Waller-Faktoren in der Nähe von 1 ergeben, die nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Wenn berücksichtigt wird, daß die in der Rechnung verwendeten Massen an der unteren Grenze des sinnvollen Bereichs liegen ( $M = 57$  entspricht einem schwingenden Eisenatom in einem Käfig aus unendlich schweren Liganden), und  $f(\text{intra})$  deshalb eher zu klein als zu groß berechnet wurde, kann der intramolekulare Beitrag zum Debye-Waller-Faktor vernachlässigt werden.

Beim intermolekularen Anteil  $f(\text{inter})$  muß prinzipiell dem Auftreten von akustischen und optischen Zweigen des Dispersionsspektrums Rechnung getragen werden. Von Siebke /SIE 76/ wurde eine detaillierte Analyse dieses Problems für Systeme des Typs  $\text{MeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}$ ) durchgeführt. Der akustische Teil des Dispersionspektrums wurde dabei mit dem Debye-Modell und der optische mit dem Einstein-Modell beschrieben. Diese Untersuchung wurde durch die Tatsache begünstigt, daß für die erwähnten Systeme neben Ultraschallmessungen auch genaue Studien der optischen Spektren vorlagen. Auf Ergebnisse dieser Meßverfahren kann im hier vorliegenden Fall trotz einiger qualitativer Aussagen anhand von Ferninfrarotspektren (s. Kap. 3.3.5) nicht zurückgegriffen werden.

Tab. 3.4: Nach Gleichung 3.15 berechnete Debye-Waller-Faktoren. Angegeben sind jeweils die für die Rechnung verwendete Masse  $M$ , die Frequenz  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und die Temperatur [K].

| $\tilde{\nu} \backslash M$ | 57   | 114  |
|----------------------------|------|------|
| 200                        | 0,91 | 0,95 |
| 250                        | 0,93 | 0,97 |

$T = 120 \text{ K}$

| $\tilde{\nu} \backslash M$ | 57   | 114  |
|----------------------------|------|------|
| 200                        | 0,84 | 0,92 |
| 250                        | 0,89 | 0,94 |

$T = 300 \text{ K}$

Hazoný und Herber /HAZ 73/ analysierten andererseits Messungen des Debye-Waller-Faktors an organischen Zinnverbindungen unter Verwendung des Debye-Modells, wobei sie den akustischen und den optischen Teil des Dispersionspektrums durch eine gemeinsame "effektive" Debye-Temperatur  $\Theta_D$  charakterisierten.  $\Theta_D$  bestimmten sie experimentell aus der niederfrequentesten Ramanlinie. Sie konnten damit die in den Gleichungen 3.10 und 3.16 auftretende Masse  $M$  berechnen. Für die betrachteten Fälle stimmte sie in guter Näherung mit der Formelmasse überein.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Siebke bei seiner Analyse der Metallsulfathydrat-Spektren die im Debye-Modell auftretende Masse mit der Masse der Einheitszelle gleichsetzt. In der von ihm abgeleiteten Formulierung des Debye-Waller-Faktors definiert er ferner eine effektive Debye-Temperatur  $\Theta_D(\text{eff})$ , die den Einfluß der mittleren Debye-Temperatur der akustischen Zweige sowie der Einstein-Temperatur des betrachteten optischen Zweiges zusammenfaßt. Im Vergleich zu den durch Ultraschall bestimmten  $\Theta_D$ -Werten ist sie durchschnittlich um einen Faktor 1,68 zu klein. Wegen der Beziehung  $\Theta_D(\text{eff}) \sim M^{-1/2}$  und der Tatsache, daß eine Elementarzelle der untersuchten Komplexe 4 Moleküle umfaßt, hätte die Verwendung der Formelmasse zu einer doppelt so großen und damit näher an den Ultraschallwerten liegenden Debye-Temperatur geführt.

Diese Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß die Verwendung des Debye-Modells zur Charakterisierung der intermolekularen Schwingungen eine brauchbare Näherung darstellt, wenn als schwingende Masse die Molekülmasse eingesetzt wird.

In einer Reihe von publizierten Auswertungen der Debye-Waller-Faktoren von Spinübergangsverbindungen wurde dagegen die Masse des  $^{57}\text{Fe}$  eingesetzt /KÖN 74/KAN 76/ /KÖN 78/KÖN 79b/.

Unter den genannten Voraussetzungen gilt für den Debye-Waller-Faktor  $f_G$ :

$$f_G = \exp \left\{ - \frac{3 \cdot E_Y^2}{k_B M c^2 \Theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (3.18)$$

Für  $^{57}\text{Fe}$  ergibt sich bei Berücksichtigung aller konstanten Zahlenwerte:

$$f_G = \exp \left\{ - \frac{7749,5}{M \cdot \Theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right\} \quad (3.19)$$

Mit Gl. 3.19 wurden die Debye-Temperaturen  $\Theta_D$  mit  $M = 450$  bzw.  $M = 57$  für alle Meßtemperaturen bestimmt (siehe Tab. 3.3). Die Masse 450 wurde gewählt, weil sie zwischen der Formelmasse von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (497) und der Masse eines  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplexions (381) liegt. Sie dürfte nach dem oben Gesagten ein sinnvoller Näherungswert für die schwingende Masse sein. Der genaue Zahlenwert ist für die wesentlichen Ergebnisse dieser Auswertung nicht entscheidend.  $\Theta_D$  ( $M = 57$ ) wurde lediglich zu Vergleichszwecken mit aufgenommen. Es zeigt sich, daß diese Werte insbesondere im HS-Bereich gut mit den für  $M = 57$  bestimmten Debye-Temperaturen anderer Spinübergangssysteme übereinstimmen ( $\Theta_D(\text{HS}) = 134 \text{ K}$  /KÖN 74/,  $126 \text{ K}$  /KAN 76/,  $135 \text{ K}$  /KÖN 78/,  $121 \text{ K}$  /KÖN 79b/).

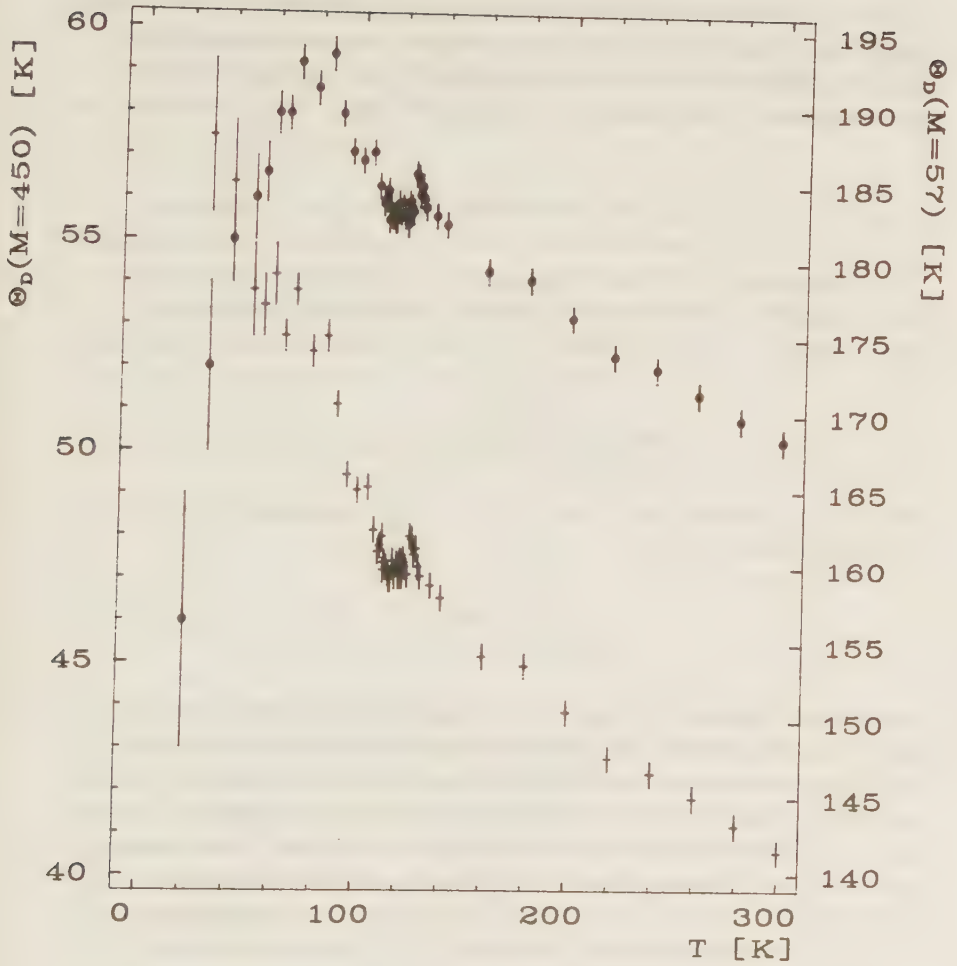


Abb. 3.14: Auftragung der aus Mössbauer-Messungen abgeleiteten Debye-Temperaturen von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gegen die Temperatur.  
(+) eingesetzte Masse  $M = 57$   
(●) eingesetzte Masse  $M = 450$

Die für  $M = 450$  bzw.  $57$  berechneten  $\Theta_D$ -Werte sind in Abb. 3.14 gegen die Temperatur aufgetragen. Sieht man zunächst von dem Bereich unterhalb von  $70$  K ab, steigt  $\Theta_D$  in beiden Fällen mit sinkender Temperatur an, wobei durchweg

$$\Theta_D (M=450) < \Theta_D (M=57)$$

gilt. Letzteres ist eine Konsequenz der Tatsache, daß sich Gleichung 3.16 für  $T > 1/2 \Theta_D$  durch Gleichung 3.20 annähern läßt:

$$f_D = \exp \left[ - \frac{3 E_Y^2 T}{k_B c^2 M \Theta_D^2} \right] \quad (3.20)$$

Demzufolge sind  $M$  und  $\Theta_D$  aus  $f_D (T)$  nicht unabhängig zu bestimmen, sondern durch

$$\Theta_D \sim M^{-1/2} \quad (3.21)$$

verknüpft. Für die in Tab. 3.3 aufgeführten  $\Theta_D/M$ -Wertepaare gilt diese Beziehung bei  $300$  K ausgezeichnet ( $0,1$  % Abweichung zwischen  $\Theta_D(450) \cdot \sqrt{450}$  und  $\Theta_D(57) \cdot \sqrt{57}$ ). Unterhalb von etwa  $60$  K ( $10$  % Abweichung) wird die Differenz rasch größer und steigt bis auf  $90$  % bei  $4,2$  K. In der Auftragung der Abb. 3.14 werden die Abweichungen von der Näherung Gl. 3.20 in der Tatsache erkennbar, daß  $\Theta_D (M = 57)$  unterhalb von  $70$  K weiter ansteigt, während  $\Theta_D (M = 450)$  bei Annäherung an  $0$  K drastisch abfällt.

Zwischen  $110$  und  $130$  K, d.h. im Bereich des Spinübergangs, ist deutlich eine Stufe im Verlauf der Debye-Temperatur erkennbar. Dieses Phänomen ist von der in der Rechnung verwen-

deten Masse unabhängig und spiegelt die schon erwähnte Feinstruktur im Verlauf des Debye-Waller-Faktors wider. Im Zusammenhang mit der Berechnung der Kompressibilität des Gitters (s. Kap. 2.3.3.2) gewinnt dieser Aspekt besondere Bedeutung.

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von  $\Theta_D$  steht im Gegensatz zum Debye-Modell in der harmonischen Näherung, nach dem  $\Theta_D$  konstant sein müßte. Berücksichtigt man jedoch anharmonische Effekte, die zur thermischen Ausdehnung des Gitters führen, kann eine Zunahme von  $\Theta_D$  mit abnehmender Temperatur verstanden werden:

Im Rahmen der Grüneisen-Näherung gilt nämlich /LUD 78/

$$\gamma^G \frac{dV}{V} = - \frac{d\Theta_D}{\Theta_D} \quad (3.22)$$

mit  $\gamma^G$  = Grüneisenkonstante  
 $V$  = Elementarzellenvolumen.

Eine Abnahme des Elementarzellenvolumens führt deshalb zu einem Anstieg der Debye-Temperatur. Im hier vorliegenden Fall kann aus den temperaturabhängig gemessenen Elementarzellenvolumina (s. Kap. 3.2.5) und den Debye-Temperaturen  $\gamma^G$  bestimmt werden. Im Bereich zwischen 300 K und 160 K, in dem ein fast reiner HS-Zustand vorliegt, ergibt sich

$$\begin{aligned} \gamma^G (57) &= 3,2 \\ \gamma^G (450) &= 2,9 \end{aligned}$$

(Die Zahlenangaben in Klammern beziehen sich auf die Masse, mit der  $\Theta_D$  berechnet wurde).



Für die Grüneisenkonstante findet man häufig Werte in der Nähe von 2, allerdings für sehr viel einfacher gebaute Festkörper als im vorliegenden Fall. Der hier ermittelte Wert von ca. 3 läßt zumindest den Schluß zu, daß der Anstieg von  $\Theta_D$  zwischen 300 und 160 K im wesentlichen in anharmonischen Effekten begründet ist. Ein Abfall von  $\Theta_D$  mit sinkender Temperatur - wie für  $\Theta_D(M = 450)$  gefunden - kann im Rahmen des Debye-Modells jedoch nicht erklärt werden.

Ähnliche Temperaturabhängigkeiten kalorimetrisch bestimmter Debye-Temperaturen sind z.B. auch von den Alkalihalogeniden bekannt /HEL 76/, die mit Annäherung an 0 K teils ansteigende (z.B. LiF), teils abfallende (z.B. KBr)  $\Theta_D$ -Werte zeigen. Es überrascht deshalb nicht, daß bei der hier vorliegenden, wesentlich komplizierter gebauten Verbindung die Unzulänglichkeiten des zugrunde gelegten Modells ebenfalls deutlich werden. Die aus den Debye-Waller-Faktoren berechneten  $\Theta_D$ -Werte sind deshalb ebenso wie die verwendeten Massen lediglich als effektive Größen zu verstehen, die summarisch das Schwingungsverhalten des untersuchten Festkörpers beschreiben.

### 3.2.3.2 Berechnung des Kompressionsmoduls $K(T)$ aus $\Theta_D(T)$

In einem kürzlich entwickelten Modell zum Spinübergang /SPI 82/ADL 84/MEI 84/SPI 84/ spielen die elastischen Wechselwirkungen zwischen den Spinübergangskomplexen im Festkörper eine zentrale Rolle. Das Kristallgitter wird dabei als ein isotropes und homogenes elastisches Medium aufgefaßt, in das harte Kugeln eingebettet sind, deren Radius und Energieinhalt zwei mögliche Werte (HS, LS) annehmen kann. Das Kristallgitter wird durch den Kompressionsmodul  $K$  und die Poisson-Konstante  $\sigma$  charakterisiert (siehe auch Kap. 4.2).

Bislang standen keine Werte für K zur Verfügung. Aus den in dieser Arbeit bestimmten Debye-Temperaturen kann jedoch zumindest die Größenordnung des Kompressionsmoduls berechnet werden.

Nach Ludwig /LUD 78/ gelten folgende Beziehungen (1 - 5) für ein homogenes, isotropes Medium:

$$1) \quad \rho c_1^2 = E \frac{1-\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)} \quad (3.23)$$

mit  $\rho$  = Dichte des Festkörpers  
 $c_1$  = longitudinale Schallgeschwindigkeit  
 $E$  = Elastizitätsmodul  
 $\sigma$  = Poisson-Konstante,

$$2) \quad \rho c_t^2 = \mu \quad (3.24)$$

mit  $c_t$  = transversale Schallgeschwindigkeit  
 $\mu$  = Schubmodul,

$$3) \quad K = 1/3 (3\lambda + 2\mu) \quad (3.25)$$

mit  $K$  = Kompressionsmodul  
 $\lambda$  = Elastizitätskonstante  $c_{12}$ ,

$$4) \quad E = \frac{(3\lambda + 2\mu)(\lambda + \mu)}{\lambda + \mu} \quad (3.26)$$

$$5) \quad \sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (3.27)$$

Aus 3.23, 3.24, 3.26 und 3.27 folgt

$$\rho c_1^2 = \frac{3K(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)} = K\gamma_0 \quad (3.28)$$

$$\text{mit } \gamma_0 = \frac{3(1 - \sigma)}{1 + \sigma} = \text{Eshelby-Konstante.}$$

Aus 3.26 und 3.27 ergibt sich

$$E = 2\mu(1 + \sigma) \quad (3.29)$$

Damit folgt aus 3.23 und 3.24

$$\rho c_1^2 = \rho c_t^2 \frac{2 - 2\sigma}{1 - 2\sigma} \quad (3.30)$$

bzw.

$$1/c_t^3 = 1/c_1^3 \left( \frac{2 - 2\sigma}{1 - 2\sigma} \right)^{3/2} \quad (3.31)$$

$c_1$  und  $c_t$  lassen sich zu einer gemittelten Schallgeschwindigkeit  $c$  zusammenfassen, die den Zusammenhang mit der Debye-Temperatur herstellt /REI 65/:

$$3/c^3 = 1/c_1^3 + 2/c_t^3 \quad (3.32)$$

Mit 3.31 folgt für c

$$c = c_1 \frac{3}{1 + 2 \left[ \frac{2-2\sigma}{1-2\sigma} \right]^{3/2}} \quad (3.33)$$

Die Grenzfrequenz  $\omega_D$  im Debye-Modell hängt mit c wie folgt zusammen:

$$\omega_D = c \left( 6 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (3.34)$$

$N/V$  ist dabei die Teilchenzahldichte. Mit 3.28 und 3.33 folgt aus 3.34

$$\omega_D^2 = \frac{3 K (1-\sigma)}{\rho (1+\sigma)} \left[ \frac{18 \pi^2 N/V}{1 + 2 \left[ \frac{2-2\sigma}{1-2\sigma} \right]^{3/2}} \right]^{2/3} \quad (3.35)$$

Mit

$$\hbar \omega_D = k_B \Theta_D \quad (3.36)$$

wird der Zusammenhang zwischen K und  $\Theta_D$  hergestellt:

$$K = \frac{k_B^2 \Theta_D^2 4\pi^2 (1+\sigma) \rho}{3 h^2 (1-\sigma)} \left[ \frac{1+2 \left[ \frac{2-2\sigma}{1-2\sigma} \right]^{3/2}}{18 \pi^2 N/V} \right]^{2/3} \quad (3.37)$$

Setzt man für V das Volumen der Elementarzelle ein und berücksichtigt, daß für  $\rho$  im hier untersuchten Fall gilt:

$$\rho = \frac{4 M \cdot 10^{-3}}{N_L V_{EZ} \cdot 10^{-3}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.38)$$

mit  $M$  = Molekulargewicht (497 g)

$N_L$  = Loschmidt'sche Zahl

$V_{EZ}$  = Elementarzellenvolumen (in  $\text{\AA}^3$ ),

folgt

$$K = \alpha \cdot \Theta_D^2 \cdot V_{EZ}^{-1/3} \cdot N^{-2/3} \quad (3.39)$$

mit

$$\alpha = 5,955 \cdot 10^6 \left[ \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right] \left[ 1+2 \left[ \frac{2-2\sigma}{1-2\sigma} \right]^{3/2} \right]^{2/3} \quad (3.40)$$

K ergibt sich mit diesem Vorfaktor in  $\text{N/m}^2$ , wenn  $V_{EZ}$  in  $\text{\AA}^3$  eingesetzt wird.

Der Kompressionsmodul hängt gemäß Gln. 3.39 und 3.40 stark von  $\sigma$  und  $\Theta_D$  und nur relativ gering von  $V_{EZ}$  und  $N$  ab. Bezüglich der Abhängigkeit von der Teilchenzahl/Elementarzelle  $N$  läßt sich insbesondere feststellen, daß gemäß Gl. 3.21 im Hochtemperaturbereich

$$\Theta_D \sim M^{-1/2}$$

gilt.  $M$  hängt andererseits mit  $N$  zusammen; denn es muß z.B. bei Annahme einer höheren Teilchenzahldichte  $N$  die jedem Teilchen zugehörige Masse  $M$  verringert werden:

$$M \sim N^{-1} \quad (3.41).$$

Daraus folgt:

$$\Theta_D^2 \cdot N^{-2/3} \sim N \cdot N^{-2/3} = N^{1/3}. \quad (3.42).$$

Somit verringert sich  $K$  bei Halbierung von  $N$  nur um  $\sqrt[3]{2}$  ( $\approx 1,26$ ). Im Hinblick auf die groben Näherungen, die bereits mit der Verwendung des Debye-Modells verbunden sind, und in Anbetracht der Unkenntnis bezüglich der Poisson-Konstante (s.u.) ist deshalb die Frage, ob für die Berechnung der Debye-Temperatur die Molekül- oder die Elementarzellenmasse einzusetzen ist (s. Kap. 3.2.3.1), von untergeordneter Bedeutung.

Die mathematische Struktur des Vorfaktors  $\alpha$  (Gln. 3.40) bedingt dagegen eine relativ starke Abhängigkeit  $K(\sigma)$ . So erhöht sich  $K$  um etwa 50 %, wenn  $\sigma$  um 10 % wächst. Da  $\sigma$  lediglich abgeschätzt werden kann, ist nicht zu erwarten, daß  $K$  wesentlich genauer als nur in seiner Größenordnung erfaßt werden kann.

Dennoch ist die Berechnung von  $K$  aus  $\Theta_D$  für das untersuchte System lohnend, da bisher für diese wichtige Größe

bei Spinübergangssystemen keine Ultraschall-Meßwerte vorliegen. Von Spiering et al. stammt eine Abschätzung aus der Anwendung des o.g. Elastizitätsmodells auf den Spinübergang bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  /SPI 82/. Danach läge K bei etwa  $5 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ . Von den Autoren wurde für  $\sigma$  ein Wert von 5/13 angenommen. Um die berechneten Kompressionsmoduln unmittelbar mit dieser Literaturangabe vergleichen zu können, wurde der angegebene Wert für  $\sigma$  auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Für die Teilchenzahldichte N pro Elementarzelle wurde 4 eingesetzt. Dies beinhaltet die Annahme, daß sich die Komplexmoleküle bei den langwelligen akustischen Schwingungen, die für die statischen elastischen Eigenschaften maßgebend sind, wie starre Einheiten verhalten. Demzufolge werden auch die für  $M = 450$  berechneten Debye-Temperaturen verwendet. Die temperaturabhängigen Elementarzellenvolumina wurden aus den in Kap. 3.2.5 aufgeführten Meßwerten interpoliert.

Die berechneten Kompressionsmoduln sind in der Tab. 3.3 zusammengestellt und graphisch in der Abb. 3.15 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Abb. 3.15 enthält zusätzlich noch die temperaturabhängigen Kompressionsmoduln des Komplexes  $[\text{Fe}_{0,984}\text{Mg}_{0,016}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , worauf weiter unten eingegangen wird.

Die Werte liegen in der Größenordnung von  $10^{10} \text{ N/m}^2$ . Spiering et al. /SPI 82/ hatten ca.  $5 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  abgeschätzt. In jüngster Zeit wurde von E. Meißner /MEI 84/ aus der Druckabhängigkeit des Spinübergangs bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ein Kompressionsmodul von  $1 - 2 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  berechnet, was in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den hier vorgelegten Werten ist. Hinweise auf die richtige Größenordnung der hier bestimmten Werte ergeben sich auch aus dem Vergleich mit den Daten der Ionengitter von NaCl und RbCl

( $K = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  bzw.  $1,56 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ , Raumtemperatur, 1 atm /KIT 73/) und des Molekulkristalls von Naphthalin ( $K = 0,6 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  /LAN 71/).

Wegen  $K \propto \Theta_D^2$  verläuft  $K(T)$  ähnlich wie  $\Theta_D(T)$  (siehe Abb. 3.14). Aus der graphischen Auftragung geht hervor, daß der Kompressionsmodul des Spinübergangssystems, d.h. dessen Widerstand gegenüber Druckänderungen, mit sinkender Temperatur steigt (um ca. 20 % zwischen 300 und 130 K). Zwischen 125 und 113 K, also im Bereich der stärksten Änderung des HS-Anteils, kommt es jedoch zu einem Absinken von  $K$  um etwa 2 - 3 % gegenüber den aus dem Hochtemperaturbereich heraus extrapolierten Werten. Bei tieferen Temperaturen nähert sich  $K(T)$  wieder dem normalen Verlauf an. Hinweise auf eine signifikant höhere Härte des LS-Gitters im Vergleich zum HS-Gitter lassen sich aus diesen Werten nicht ableiten. Zwar ist die Kompressibilität des Kristalls im Tieftemperaturbereich geringer als bei höheren Temperaturen, doch lediglich im Rahmen der normalen Temperaturabhängigkeit (siehe dazu auch die Diskussion der Ergebnisse bei den verdünnten Systemen, Kap. 3.4).

Das auffälligste Merkmal im Verlauf von  $K(T)$  bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ist zweifellos der scharfe Abfall von  $K$  unterhalb von etwa 125 K. Es liegt nahe, diese Anomalie mit der Stufenstruktur des Spinübergangs in Zusammenhang zu bringen. Hinweise darauf ergeben sich aus den Resultaten der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchung des entsprechenden magnesiumdotierten Komplexes.

$[\text{Fe}_{0,984}\text{Mg}_{0,016}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurde von E.W. Müller im Rahmen seiner Dissertation präpariert und magnetochemisch untersucht /MÜL 82/. Die Dotierung mit Magnesium führt zu einer sehr weitgehenden Verschmierung der Stufe im Übergang des reinen Komplexes bei gleichzeitig geringfügig erhöhter



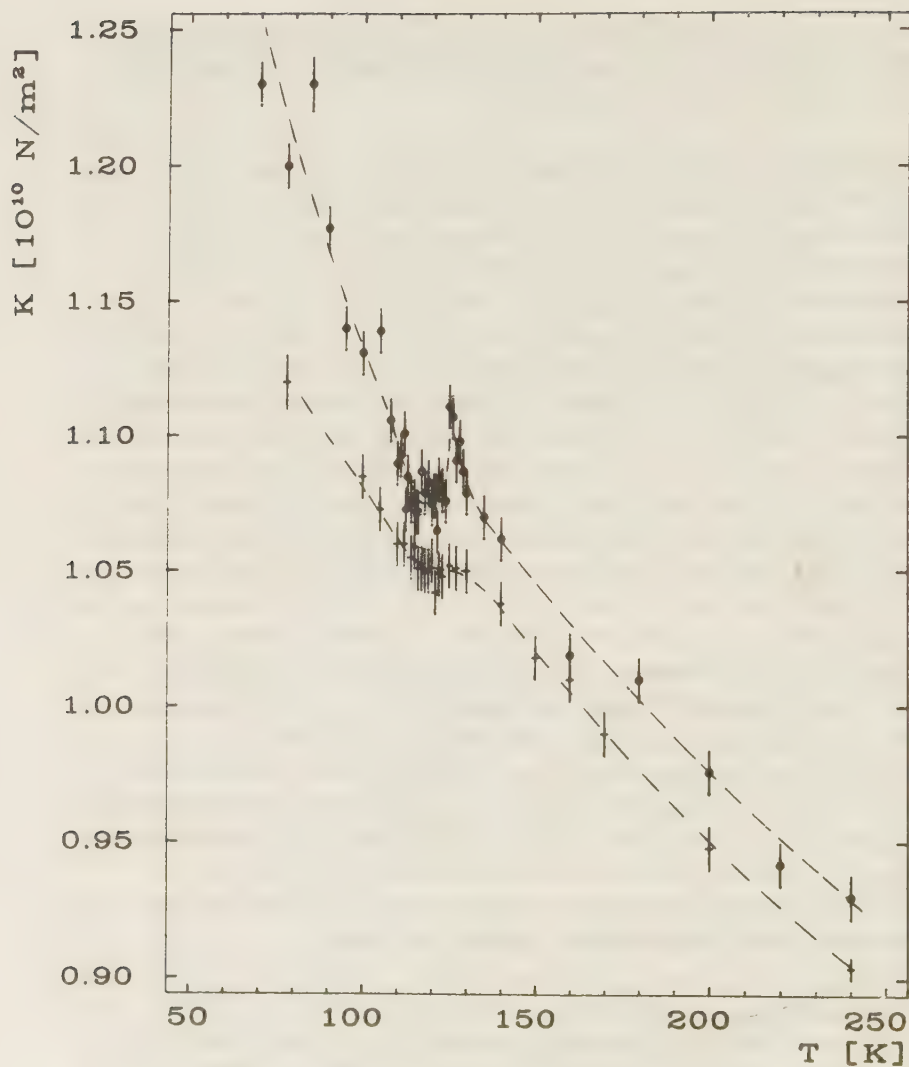


Abb. 3.15: Temperaturabhängigkeit der Kompressionsmoduln der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (●) und  $[\text{Fe}_{0.984}\text{Mg}_{0.016}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (+)

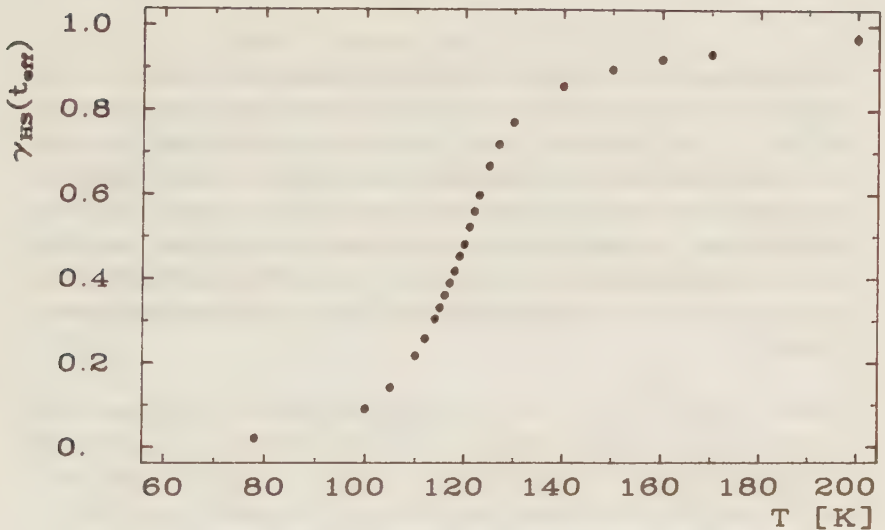


Abb. 3.16: Ergebnis der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchung des Spinübergangs in  $[\text{Fe}_{0,984}\text{Mg}_{0,016}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ : Auftragung des dickenkorrigierten HS-Anteils  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  gegen die Temperatur

Übergangstemperatur. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde eine Probe der von Müller hergestellten Mischkristalle in der bereits beschriebenen Weise Mössbauer-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse der magnetochemischen Untersuchung betätigt, wie die Auftragung des dickenkorrigierten HS-Anteils als Funktion der Temperatur in Abb. 3.16 zeigt.

Während die Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Parameter im wesentlichen der des reinen Systems entspricht, sind dagegen deutliche Einflüsse der Dotierung auf den Kompressionsmodul erkennbar.

In der Abb. 3.15 sind die berechneten Kompressionsmoduln sowohl des reinen wie auch des magnesiumdotierten Komplexes dargestellt. Die Dotierung führt zu einem geringfügigen Absinken der Kompressionsmoduln gegenüber dem reinen System, insbesondere aber zum fast völligen Verschwinden der Anomalie in der Umgebung der Übergangstemperatur. Während das Gitter des reinen Komplexes unterhalb von ca. 125 K deutlich weicher wird, ist ein solcher Prozeß beim Mischkristall nur im Ansatz erkennbar.

Dieses Ergebnis weist auf eine enge Korrelation zwischen dem Verlauf des Kompressionsmoduls und dem Auftreten einer Stufe im Spinübergang hin. Darüberhinaus gibt es zu der Vermutung Anlaß, daß die Aufweichung des Gitters und damit auch die Stufe auf einem weitreichenden kooperativen Prozeß beruhen, der bereits durch kleine Mengen von Fremdionen wirkungsvoll gestört wird. Wenngleich im Rahmen dieser Arbeit keine entsprechenden Messungen durchgeführt wurden, liegt dennoch der weitere Schluß nahe, daß auch Gitterstörungen infolge mechanischer Behandlung (siehe Kap. 3.2.1) in ähnlicher Weise wie Dotierung durch Fremdionen den Kompressionsmodul und damit den Spinübergang beeinflussen.

Mit den hier vorgelegten Daten stehen erstmals für ein Spinübergangssystem ein aus experimentellen Daten abgeschätzter Kompressionsmodul und seine Temperaturabhängigkeit zur Verfügung.

### 3.2.4 Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Enthalpie und der Entropie im Spinübergangsbereich von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Die DSC-Messung einer grobkristallinen Probe von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  am Max-Planck-Institut für Festkörperphysik in Stuttgart (s. Kap. 2.3.3) lieferte  $C_p$ -Werte für den Temperaturbereich von 100 bis 130 K und damit für den Spinübergangsbereich von etwa 10 bis 85 % HS.

Gemäß

$$H(T_1) - H(T_0) = \int_{T_0}^{T_1} C_p(T) dT \quad (3.43)$$

bzw.

$$S(T_1) - S(T_0) = \int_{T_0}^{T_1} C_p(T)/T dT \quad (3.44)$$

mit  $T_0 = 101,4 \text{ K}$

und  $101,4 \text{ K} \leq T_1 \leq 130 \text{ K}$

wurden durch schrittweise numerische Integration von  $C_p(T)$  bzw.  $C_p(T)/T$  Enthalpie- bzw. Entropieänderungen als Funktion der Temperatur bestimmt.

In der Tab. 3.5 (siehe Anhang) sind für jede Temperatur, bei der die spezifische Wärme des Systems der Meßkurve entnommen wurde, der betreffende  $C_p$ -Wert sowie die im Intervall zwischen 101,4 K und dieser Temperatur erfolgte Änderung der Enthalpie bzw. der Entropie aufgeführt. Ferner enthält die Tabelle auch sog. effektive Enthalpie- und Entropieänderungen, deren Berechnung weiter unten erläutert wird.

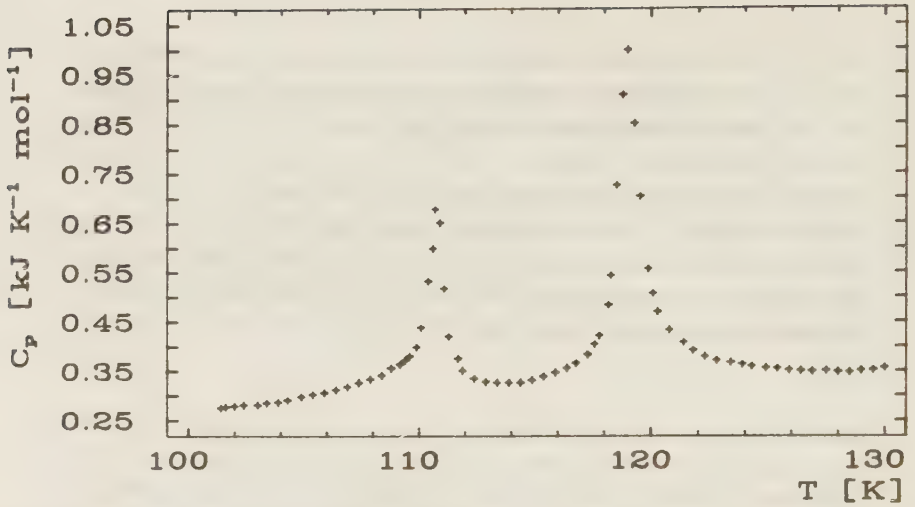


Abb. 3.17a : Verlauf der spezifischen Wärme  $C_p$  von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur (DSC - Messung).

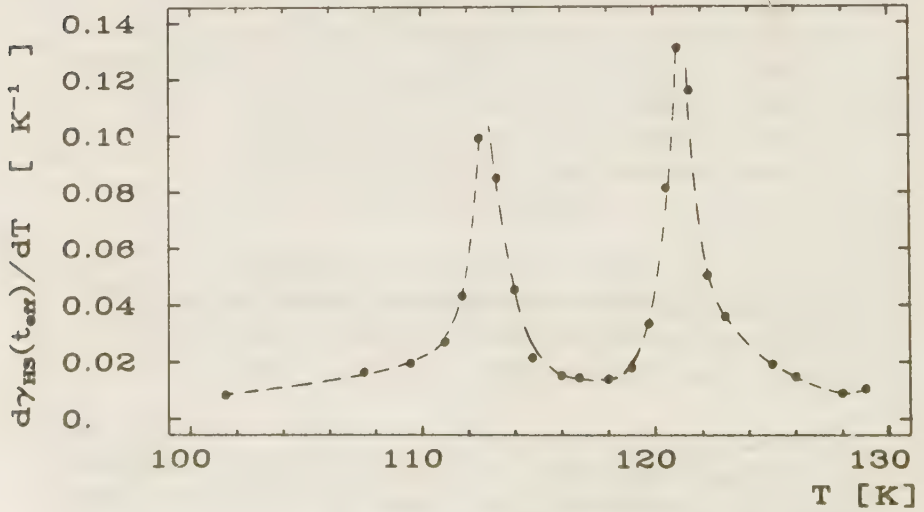


Abb. 3.17b : 1. Ableitung der Spinübergangskurve von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  nach der Temperatur ( $d\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})/dT$ ).

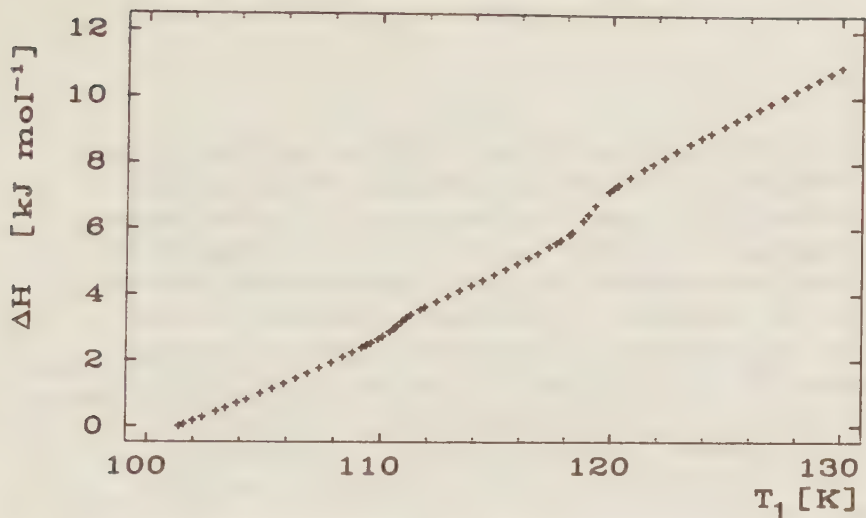


Abb. 3.18a: Enthalpieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$  ( $T_0 = 101,4 \text{ K}$ ) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion von  $T_1$

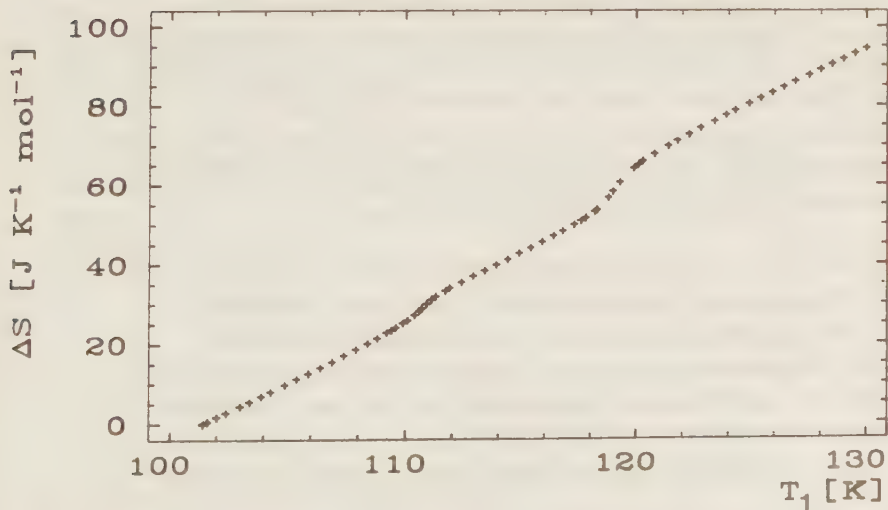


Abb. 3.18b: Entropieänderung  $[S(T_1) - S(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$  ( $T_0 = 101,4 \text{ K}$ ) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion von  $T_1$

In der Abb. 3.17a ist die spezifische molare Wärme  $C_p$  von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Struktur der Kurve entspricht weitestgehend derjenigen der darunter (s. Abb. 3.17b) aufgetragenen Ableitung des Mössbauer-spektroskopisch bestimmten HS-Anteils nach der Temperatur.  $C_p(T)$  spiegelt somit sehr deutlich die gefundene Anomalie im Spinübergang dieses Komplexes wider. Die Lage der beiden Peak-Maxima in der  $C_p(T)$ -Kurve ist gegenüber der Ableitungskurve des HS-Anteils um ca. 2 K zu tieferer Temperatur verschoben, vermutlich als Folge einer Differenz in den Temperatureichungen beider Meßgeräte.

In der Abb. 3.18a bzw. b ist  $[H(T_1) - H(T_0)]$  bzw.  $[S(T_1) - S(T_0)]$  als Funktion der Temperatur  $T_1$  dargestellt. Beide Größen zeigen einen monoton steigenden Verlauf, der deutlich den Einfluß des Spinübergangs erkennen läßt. Dennoch trägt der wachsende HS-Anteil nur relativ wenig zur Änderung von H und S im betrachteten Temperaturintervall bei. Außer dem Spinübergang ist keine auffällige Strukturierung der Kurven erkennbar.

Sowohl vor als auch nach dem Spinübergang ist die Enthalpieänderung näherungsweise linear von T abhängig, allerdings mit unterschiedlichen Steigungen im Hoch- bzw. Tieftemperaturbereich. Offensichtlich unterscheiden sich die spezifischen Wärmen des HS- und des LS-Gitters. Ein Grund könnte in unterschiedlichen Debye-Temperaturen liegen, die gemäß /GOP 66/ den Gitterbeitrag zur spezifi-

$$C_v(\text{Gitter}) = \frac{9R}{x^3} \int_0^x \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.45)$$

mit  $x = \Theta_D/T$

und  $R$  = molare Gaskonstante

schen Wärme beeinflussen (Im folgenden wird generell angenommen, daß bei Festkörpern  $C_v \approx C_p$ ). Mit den in Kap. 3.2.3.1 für  $M = 450$  bestimmten Debye-Temperaturen kann abgeschätzt werden, daß der Unterschied zwischen  $C_v$  (Gitter) bei 100 und 130 K lediglich bei etwa 1 % liegen dürfte. Experimentell ergibt sich jedoch eine Differenz von etwa 20 % (s.u.). Um dies durch eine Änderung der Debye-Temperatur zu erklären, müßte  $\Theta_D$  ( $M = 450$ ) von ca. 56 K bei  $T = 130$  K auf 230 K bei  $T = 100$  K ansteigen, was aufgrund des Verlaufs des Debye-Waller-Faktors völlig ausgeschlossen werden kann.

Ein weiterer Beitrag stammt von Änderungen tiefliegender intramolekularer Schwingungen beim Spinübergang. Berechnet man  $C_v$  für eine Normalschwingung der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  gemäß /GOP 66/

$$C_v = \frac{R x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.46)$$

mit  $x = c \tilde{\nu} / k_B T$

und  $R$  = molare Gaskonstante,

erhält man z. B. für  $\tilde{\nu}_{LS} = 250 \text{ cm}^{-1}$  etwa  $3,1 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 100 K, für  $\tilde{\nu}_{HS} = 200 \text{ cm}^{-1}$  dagegen  $5,6 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 130 K. Der gesamte Beitrag zu  $C_v$  ergibt sich aus der



Summation über alle Normalschwingungen der Komplexionen (insgesamt 141, davon 15 Metall-Ligand-Schwingungen), wobei deren Frequenzverteilung empfindlich das Ergebnis der Rechnung beeinflusst (s. auch Gl. 3.51).

Da eine detaillierte Analyse der Molekülschwingungen von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bislang noch nicht durchgeführt wurde, sind genauere Abschätzungen des Schwingungsbeitrages zu  $C_v$  derzeit nicht möglich.

Eine dritte Komponente der spezifischen Wärme ist im Fall der hier vorliegenden Verbindung in der thermischen Besetzung dichterliegender elektronischer Niveaus des HS-Komplexes zu sehen. Für den  $^1\text{A}$ -Zustand des LS-Komplexes ist ein solcher Beitrag zu  $C_v$  nicht möglich. Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich die Energieverteilung der Niveaus auf  $C_v$  auswirkt:

Es gilt allgemein /BAR 71/ für die molare innere Energie  $U$  eines Systems:

$$U = R T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (3.47)$$

$$\text{mit } Z = \text{Zustandssumme } \sum_i \exp(E_i/k_B T)$$

Für  $C_v$  folgt daraus:

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( R T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right) \quad (3.48)$$

$E_i/k_B$  wird im folgenden in Temperatureinheiten ausgedrückt:

$$E_i/k_B = \frac{h c \tilde{E}_i}{k_B} \equiv \epsilon_i [K] \quad (3.49)$$

mit  $\tilde{E}_i$  = Energie des i. Niveaus in  $[\text{cm}^{-1}]$ .

Damit ergibt sich:

$$U = R \frac{\sum \epsilon_i \exp(-\epsilon_i/T)}{Z} \quad (3.50)$$

und

$$C_v = \frac{R}{T^2} \left[ \frac{\sum \epsilon_i^2 \exp(-\epsilon_i/T)}{Z} - \left( \frac{\sum \epsilon_i \exp(-\epsilon_i/T)}{Z} \right)^2 \right]$$

$$C_v = \frac{R}{T^2} \left[ \overline{\epsilon^2} - \overline{\epsilon}^2 \right] \quad (3.51)$$

$C_v$  ist also allgemein durch die Varianz der Energieniveaus gegeben.

Im hier vorliegenden Fall kann der elektronische Beitrag zu  $C_v(\text{HS})$  zumindest in seiner Größenordnung abgeschätzt werden, da aus der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des HS-Dubletts näherungsweise die Aufspaltung der Niveaus des  $^5\text{T}$ -Raumes bekannt ist /SOR 77/. So liefert eine Ligandenfeldrechnung (Programm MOLE von K.M. Hasselbach, Universität Mainz) unter Annahme einer trigonalen Verzerrung von  $-400 \text{ cm}^{-1}$  und einer Spinbahnkopplungskonstanten von  $80 \text{ cm}^{-1}$  15 teilweise entartete Energieniveaus (0, 2 x 13, 2 x 68, 2 x 364, 413, 506, 2 x 543, 2 x 599 und 2 x 653  $\text{cm}^{-1}$ ), woraus sich nach Gl. 3.51 ein Beitrag von ca.  $3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei 130 K ergibt.

Rechnungen unter Verwendung anders verteilter Energieniveaus lieferten ähnlich geringe Werte. Die thermische Anregung von Elektronenzuständen leistet somit nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur spezifischen Wärme des HS-Zustands.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Differenz der spezifischen Wärmen von HS- und LS-Zustand vermutlich entscheidend von den intramolekularen Schwingungen der Komplexionen abhängt. Andere Beiträge haben demgegenüber eine geringere Bedeutung.

Aus der  $C_p$ -Messung eines Spinübergangssystems läßt sich der Enthalpie- bzw. Entropieunterschied  $\Delta H$  bzw.  $\Delta S$  zwischen reinem HS- und reinem LS-Gitter bestimmen. Dazu ist eine Extrapolation der  $C_p(T)$ -Kurven beider Spinzustände in den Spinübergangsbereich hinein notwendig. Sie erfordert eine genaue Messung der spezifischen Wärme des untersuchten Systems sowohl weit unterhalb als auch weit oberhalb der Spinübergangstemperatur und darüberhinaus eine theoretische Analyse der Temperaturabhängigkeit der erhaltenen  $C_p$ -Werte /SOR 74/\*/.

Aus technischen Gründen war im hier vorliegenden Fall insbesondere die  $C_p$ -Messung des reinen LS-Zustandes nicht möglich, so daß die benötigten Werte nicht zur Verfügung stehen. Es ist deshalb bestenfalls eine Abschätzung von  $\Delta H$  bzw.  $\Delta S$  beim Spinübergang möglich. In der folgenden Auswertung soll das Augenmerk aus diesem Grund stärker auf die Frage gerichtet sein, wie Enthalpie und Entropie des untersuchten Systems von Temperatur bzw. HS-Anteil des Kristallgitters abhängen. Auch unter den oben genannten Einschränkungen sollte dabei insbesondere ein mit dem Spinübergang gekoppelter kristallographischer Phasenübergang erkennbar werden.

Grundlage der folgenden Analyse ist eine formale Zerlegung der gemessenen  $C_p$ -Werte in zwei Anteile:

1. Ein Beitrag stammt aus der Wärmeaufnahme eines Kristallgitters, das aus HS- und LS-Komplexen zusammengesetzt ist.

Auch ohne Änderung des Spinzustandes kann der Kristall Energie speichern - wie oben dargelegt im wesentlichen durch Besetzung höherer Schwingungsniveaus.

2. Diesem Zuwachs von Enthalpie und Entropie ist eine Änderung beider Größen überlagert, die auf den Spinübergang selbst zurückzuführen ist.

Um zu einer Abschätzung des erstgenannten Beitrages zu gelangen, wurden folgende Näherungen verwendet:

1. Es wurde angenommen, daß HS- und LS-Komplexe im Festkörper eine ideale Mischung bilden. In diesem Fall ergibt sich der im folgenden als "Gitterbeitrag"  $C_p^{\text{lat}}$  bezeichnete Anteil der spezifischen Wärme als gewichtetes Mittel der spezifischen Wärmen des HS- und LS-Zustandes ( $C_p^{\text{HS}}$  bzw.  $C_p^{\text{LS}}$ ).
2. Über das gemessene Temperaturintervall von ca. 30 K hinweg wird die Temperaturabhängigkeit von  $C_p^{\text{HS}}$  und  $C_p^{\text{LS}}$  vernachlässigt. Ferner werden die bei 101,4 bzw. 130 K (ca. 92 % LS bzw. 87 % HS) gemessenen spezifischen Wärmen von  $275 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  bzw.  $356 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  als charakteristisch für die jeweiligen reinen Spinzustände betrachtet. Auswertungen unter Verwendung modifi-

zierter Werte ergaben, daß die hier interessierenden Abhängigkeiten der Enthalpie- und Entropieänderungen von Temperatur bzw. HS-Anteil nicht kritisch von kleinen Verschiebungen in  $C_p^{HS}$  und  $C_p^{LS}$  beeinflußt werden.

Mit den genannten Näherungen ergibt sich somit für  $C_p^{lat}(T)$ :

$$C_p^{lat}(T) = C_p^{LS} + (C_p^{HS} - C_p^{LS}) \gamma_{HS}(T) \quad (3.52)$$

mit  $C_p^{HS} = 356 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

und  $C_p^{LS} = 275 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Die "effektive" spezifische Wärme  $C_p^{eff}(T)$  folgt aus der experimentellen  $C_p^{exp}(T)$  gemäß

$$C_p^{eff}(T) = C_p^{exp}(T) - C_p^{lat}(T) \quad (3.53)$$

Aus  $C_p^{eff}(T)$  wurden durch schrittweise Integration "effektive" Enthalpie- und Entropiewerte gewonnen:

$$\Delta H_{eff}(T_1) = H_{eff}(T_1) - H_{eff}(T_0) = \int_{T_0}^{T_1} C_p^{eff}(T) dT \quad (3.54)$$

$$\Delta S_{eff}(T_1) = S_{eff}(T_1) - S_{eff}(T_0) = \int_{T_0}^{T_1} C_p^{eff}(T)/T dT \quad (3.55)$$

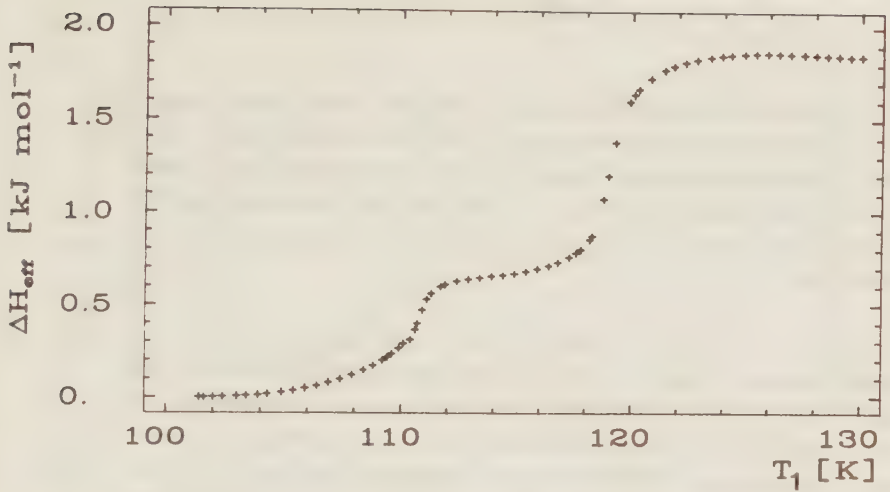


Abb. 3.19a: Enthalpieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$  ( $T_0 = 101,4 \text{ K}$ ) nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Enthalpieänderung) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , aufgetragen gegen die Temperatur  $T_1$

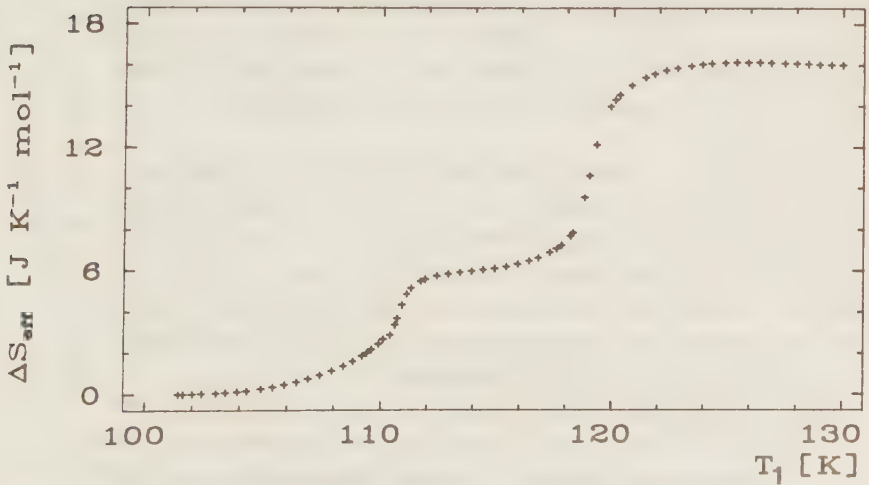


Abb. 3.19a: Entropieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$  ( $T_0 = 101,4 \text{ K}$ ) nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Entropieänderung) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , aufgetragen gegen die Temperatur  $T_1$

Entsprechend dem eben Gesagten erfassen diese Effektivwerte den Einfluß des Spinübergangs (d.h. den Wechsel zwischen den Nullpunktsschwingungsniveaus von LS- und HS-Zustand) sowie alle nichtidealen Effekte in einer festen Mischung von HS- und LS-Komplexen, d.h. auch alle dann auftretenden Wechselwirkungen.

In Abb. 3.19a bzw. b sind  $\Delta H_{\text{eff}}(T_1)$  bzw.  $\Delta S_{\text{eff}}(T_1)$  als Funktion der Temperatur  $T_1$  dargestellt. Beide Größen lassen deutlich die Stufenstruktur des Spinübergangs erkennen. Offenbar sind die wesentlichen Merkmale von Enthalpie- und Entropieverlauf im Bereich des Spinübergangs von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  nur vom HS-Anteil im Gitter bestimmt.

In den Abb. 3.20a bzw. b sind die effektiven Enthalpie- und Entropieänderungen als Funktionen des dickenkorrigierten HS-Anteils  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  aufgetragen. Beide Größen sind in grober Näherung linear vom Spinumwandlungsgrad abhängig. Allerdings zeigt sich in beiden Fällen zwischen ca. 30 und 60 % HS-Anteil, d.h. im Bereich des Plateaus im Spinübergang, eine deutliche Abweichung von der Linearität.

Die vorliegenden Daten lassen aus bereits geschilderten Gründen nur eine angenäherte Auswertung zu. Dennoch deuten die erhaltenen Werte darauf hin, daß zwar Enthalpie- und Entropieverlauf im wesentlichen vom HS-Anteil im Gitter bestimmt werden und keine Hinweise auf einen zusätzlichen kristallographischen Phasenübergang vorliegen, daß jedoch im Bereich der Stufe im Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zusätzliche Einflüsse auf Enthalpie und Entropie wirksam sind. Ihre genauere Untersuchung durch eine ausführliche  $C_p$ -Studie in einem weiten Temperaturbereich erscheint durchaus lohnend.

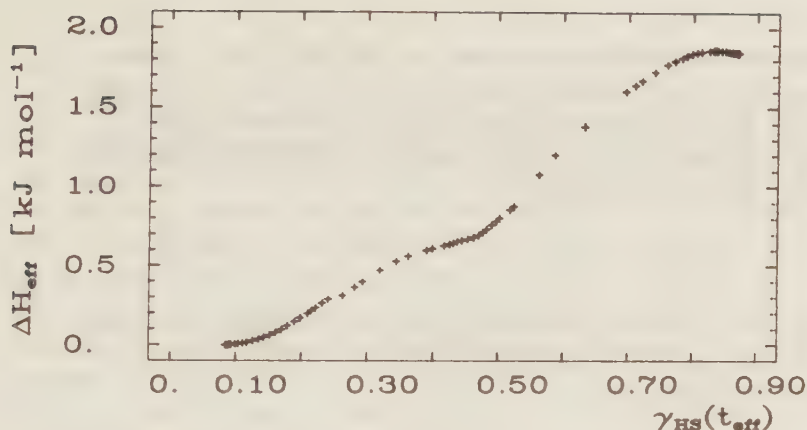


Abb. 3.20a: Enthalpieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$ ,  $T_0 = 101,4 \text{ K}$ , nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Enthalpieänderung) bei  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , aufgetragen gegen den dickenkorrigierten HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  bei der Temperatur  $T_1$ .

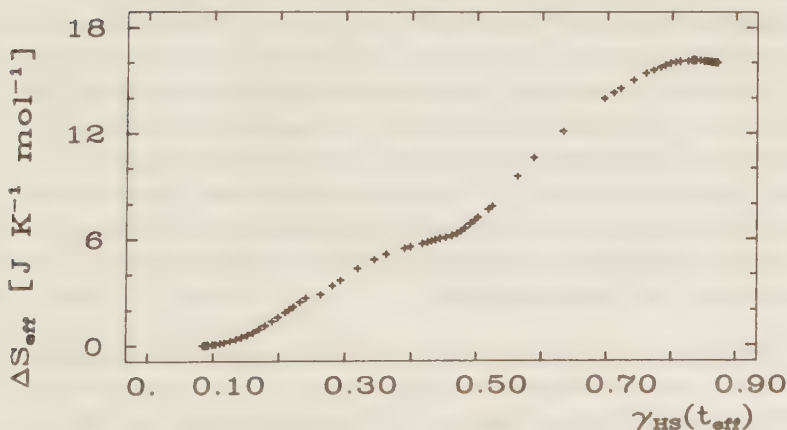


Abb. 3.20b: Entropieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$ ,  $T_0 = 101,4 \text{ K}$ , nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Entropieänderung) bei  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , aufgetragen gegen den dickenkorrigierten HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  bei der Temperatur  $T_1$ .



Innerhalb des Meßbereichs von ca. 101 bis 130 K liegen etwa 80 % des Spinübergangs. Extrapoliert man  $\Delta H_{\text{eff}}$  und  $\Delta S_{\text{eff}}$  trotz der Abweichungen von der Linearität auf 100 % Spinumwandlung, erhält man für den Unterschied zwischen HS- und LS-Zustand

$$\Delta H \approx 3 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \Delta S \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Wegen der verwendeten Näherungen und der begrenzten Qualität der Meßwerte handelt es sich hier nur um relativ grobe Schätzwerte.

### 3.2.5 Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter und Kristallstruktur im Spinübergangsbereich von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Während der Durchführung der vorliegenden Arbeit publizierten mehrere Autoren die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Mikami et al. /MIK 80/ bestimmten die Kristallstruktur bei 298, 150 und 90 K. Der eigentliche Spinübergangsbereich blieb ausgespart. Greenaway et al. /GRE 79/ untersuchten lediglich die Raumtemperaturstruktur. Katz und Strouse /KAT 79/ führten zwar eine Strukturanalyse bei 115 K durch, doch fehlen in der Publikation außer den Gitterparametern und den Fe-N-Bindungsängen alle weiteren Angaben zur Kristallstruktur.

Besonders im Hinblick auf die in früheren Arbeiten übersehene Anomalie im Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  war deshalb eine Strukturbestimmung im Spinübergangsbereich nötig.

In der Tab. 3.6 (siehe Anhang) sind die gemessenen Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  im Temperaturbereich von 294 bis 109 K zusammengestellt. Die Abbildungen 3.21 a - e zeigen die Auftragungen der entsprechenden Größen gegen die Temperatur.

In allen Fällen ist die Kontraktion des Kristalls durch den Einfluß des Spinübergangs deutlich erkennbar, wobei auch dessen charakteristische Stufenstruktur hervortritt. Meißner et al. /MEI 83/ konnten zeigen, daß das Elementarzellenvolumen linear vom HS-Anteil abhängt. Die einfachste Hypothese, mit der dieses Ergebnis erklärt werden kann und die nicht im Widerspruch zu anderen experimentellen Fakten steht (siehe z.B. den Verlauf der Quadrupolaufspaltung, Kap. 3.2.1), besteht in der Annahme einer im wesentlichen statistisch bedingten Verteilung der Spinzustände im Kristallgitter, bei der keine großräumigen Domänen aus Molekülen gleichen Spinzustands auftreten.

In dieses Bild passen auch die Aussagen der Strukturbestimmung der Verbindung bei ca. 113 K. Die berechneten intramolekularen Abstände und Winkel sowie einige intermolekulare Abstände sind zusammen mit den Literaturdaten für 150 K und 90 K /MIK 80/ in der Tab. 3.7 (siehe Anhang) zusammengestellt. Das Numerierungsschema der Atome geht aus dem Plot der ermittelten Struktur (Abb. 3.22) hervor. Die Tab. 3.7 enthält ferner Erwartungswerte für Bindungslängen und -winkel bei 113 K, die aus den entsprechenden Werten für 150 K und 90 K linear interpoliert wurden. Dabei wurde angenommen, daß der HS-Anteil bei 90 K ca. 0 % und bei 150 K ca. 90 % beträgt. Nach den Ergebnissen der Mössbauer-Spektroskopie liegen bei 113 K ca. 30 % der Moleküle im HS-Zustand vor.

Die Tab. 3.8 stellt einen Auszug aus der umfangreichen Tab. 3.7 dar. Aufgenommen wurden hierin die Fe-N-Bindungslängen und -winkel. Sie zeigen besonders starke Veränderungen beim Spinübergang.

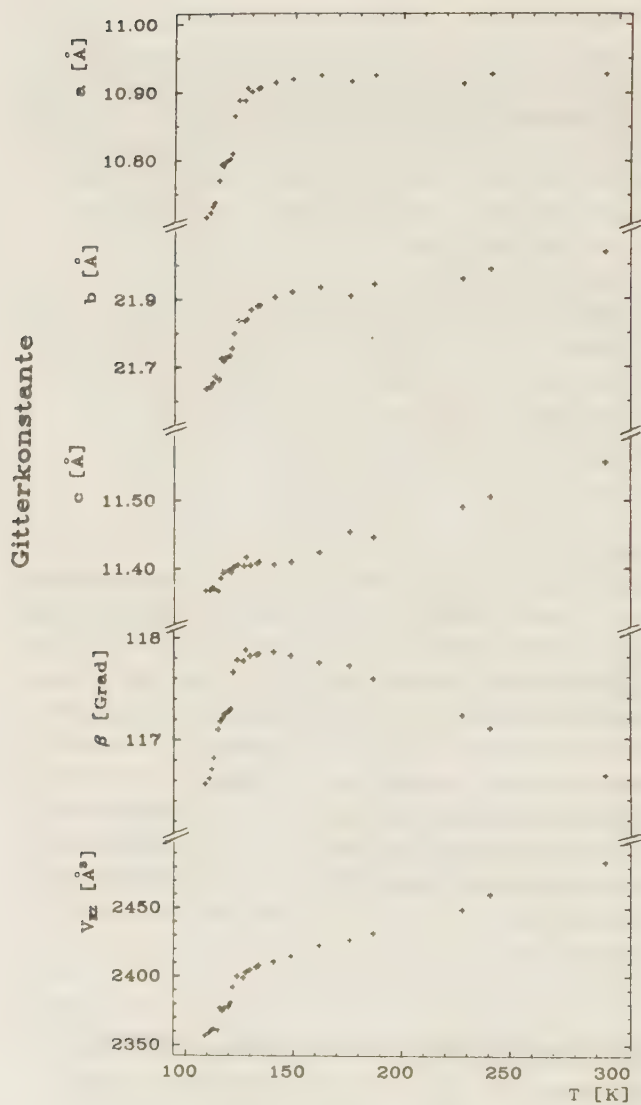


Abb. 3.21 a - e: Gitterkonstante a, b, c, Gitterwinkel  $\beta$ , Elementarzellen-  
volumen  $V_{EZ}$  bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion  
der Temperatur

Tab. 3.8:

Fe-N-Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) bei  
 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Die Werte bei 113 K stammen aus der vorliegenden Arbeit. Zur  
 Berechnung der Werte bei 113 K siehe die Erläuterungen im  
 Text.

|            | 150 K a) | 90 K a)  | 113 K (exp.) | 113 K (ber.) |
|------------|----------|----------|--------------|--------------|
| Fe - N11   | 2,182(3) | 1,994(3) | 2,049(7)     | 2,057(3)     |
| Fe - N18   | 2,170(4) | 2,021(5) | 2,077(9)     | 2,071(4)     |
| Fe - N21   | 2,186(3) | 1,998(3) | 2,067(6)     | 2,061(3)     |
| Fe - N28   | 2,161(3) | 2,031(3) | 2,097(7)     | 2,074(3)     |
| Fe - N31   | 2,192(4) | 2,014(5) | 2,096(7)     | 2,073(4)     |
| Fe - N38   | 2,158(2) | 2,019(3) | 2,080(7)     | 2,065(3)     |
| N18-Fe-N11 | 77,0(1)  | 81,7(2)  | 79,9(3)      | 80,1(2)      |
| N28-Fe-N21 | 76,2(1)  | 81,5(1)  | 78,9(2)      | 79,7(1)      |
| N38-Fe-N31 | 75,9(1)  | 81,3(2)  | 78,6(2)      | 79,5(2)      |

a) aus /MIK 80/

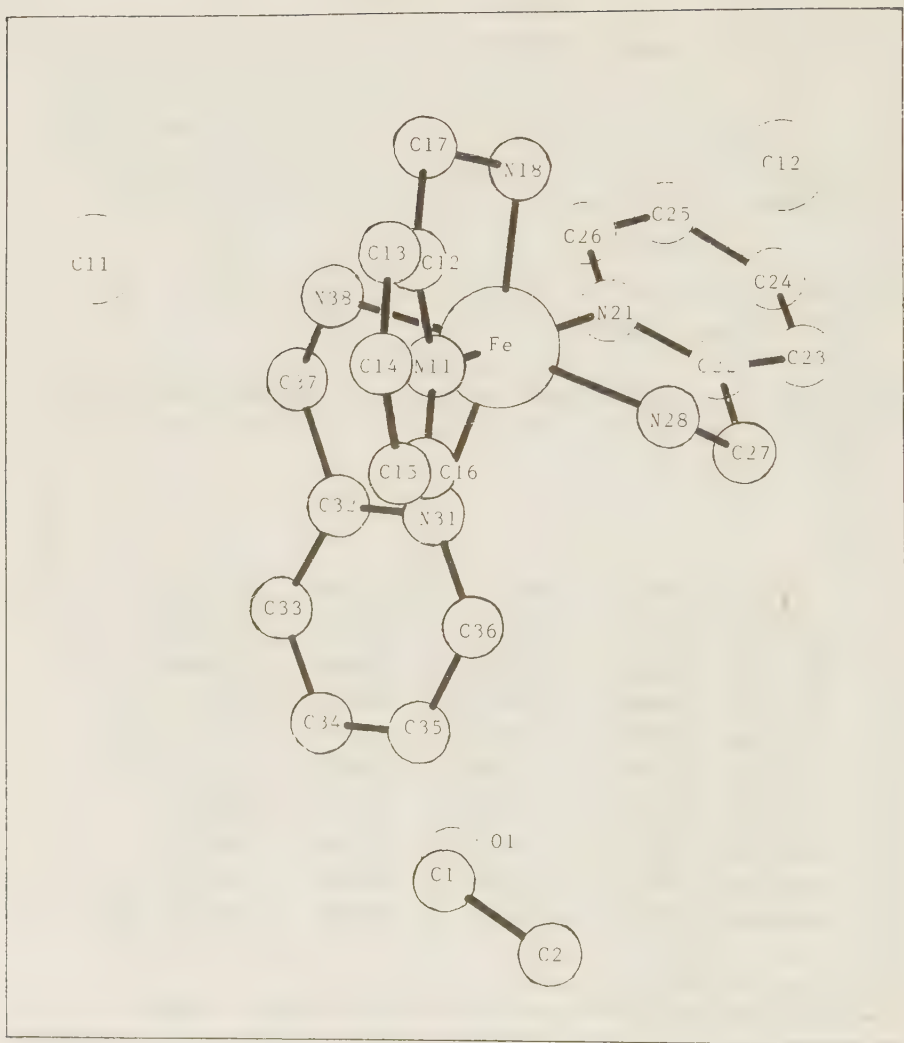


Abb. 3.22: Plot des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplexions mit benachbarten Chlorid-Ionen und Ethanolmolekül bei 113 K. Das Numerierungsschema entspricht dem der Tab. 3.7 bzw. 3.8. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome weggelassen.

Der Vergleich der bei 113 K gemessenen mit den für diese Temperatur interpolierten Werten läßt bei Vernachlässigung feinerer Effekte erkennen, daß sich der Komplex bei der Röntgenstrukturanalyse als ein aus einheitlichen Molekülen bestehendes Kristallgitter darstellt, dessen geometrische Parameter sich als gewichtetes Mittel der HS- und LS-Strukturen ergeben.

Bei näherer Betrachtung fällt allerdings auf, daß die gemessenen Bindungslängen Fe-N28, Fe-N31 und Fe-N38 deutlich von den interpolierten Werten abweichen. Ähnlich, wenngleich weniger ausgeprägt, ist die Situation bei den Winkeln N28-Fe-N21 und N38-Fe-N31. Eine Analyse der Tab. 3.7 zeigt, daß weitere Abweichungen insbesondere bei den Bindungswinkeln im Pyridinring des Liganden 1 und bei einigen Bindungslängen im Liganden 2 auftreten. Diese Ergebnisse könnten auf Verzerrungen der HS- und/oder LS-Komplexe im Verlauf des Spinübergangs im Vergleich zu den jeweiligen reinen Systemen hindeuten. Bei der Interpretation der Daten ist jedoch Zurückhaltung geboten, da die festgestellten Abweichungen einerseits nicht sehr groß sind und andererseits die Meßwerte aus der Röntgenstrukturanalyse infolge von Temperaturfluktuationen am Kristall und damit verbundenen Schwankungen im HS-Anteil nur eine begrenzte Qualität aufweisen (siehe Kap. 2.3.4).

Interessant ist ein Vergleich mit den publizierten Daten von Katz und Strouse für  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei 115 K /KAT 79/. Danach beträgt die durchschnittliche Fe-N-Bindungslänge  $2,075(4) \text{ \AA}$ . Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit dem in dieser Arbeit gemessenen Durchschnittswert von  $2,078 \text{ \AA}$  überein. Auffällig ist jedoch, daß Katz und Strouse einen mittleren Fe-N(Amin)-Abstand von  $2,059(4) \text{ \AA}$  finden, der deutlich kürzer als der durchschnittliche Fe-N(Pyridin)-Abstand ist ( $2,091(4) \text{ \AA}$ ). In der vor-

liegenden Arbeit wurde das umgekehrte Verhältnis festgestellt: 2,085 Å für Fe-N(Amin) und 2,071 Å für Fe-N(Pyridin). Bemerkenswert ist auch, daß Katz und Strouse für eine der drei Fe-N(Amin)-Bindungen eine bei dieser Temperatur außergewöhnlich kurze Länge von 2,010(3) Å finden. Unter der Voraussetzung, daß die publizierte Meßtemperatur von 115 K mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Temperaturskala übereinstimmt, hätten Katz und Strouse innerhalb des Plateaus im Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gemessen. Die Daten würden dann auf eine erhebliche Verzerrung des Komplexes in diesem Bereich hindeuten. Auch hier ist aber einschränkend zu bemerken, daß Temperaturfluktuationen und/oder -verschiebungen gerade bei der Meßtemperatur von Katz und Strouse erhebliche Konsequenzen für die Interpretation der Meßwerte haben.

Auf eine Analyse der thermischen Parameter (siehe Tab. 3.9 im Anhang) wurde verzichtet. Es ist zu erwarten, daß sich in ihnen die normale thermische Vibration wie auch der Einfluß der durch den Spinübergang erzeugten dynamischen Unordnung widerspiegelt. Die Aussagekraft der thermischen Parameter ist jedoch eng mit der Qualität der gemessenen Intensitäten und insbesondere auch mit der sorgfältigen Berücksichtigung von Absorptionseffekten korreliert, so daß eine Auswertung nur bei Vorliegen sehr guter Messungen sinnvoll ist /BUE 77/.

Wie aus der Tab. 3.7 (Anhang) hervorgeht, konnten alle Wasserstoffatome mit Ausnahme von H282, H382 (NH-Protonen) und OH (Ethanol) lokalisiert werden. Daß die Röntgenstrukturanalyse die N-H- und C-H-Bindungslängen um durchschnittlich etwa 0,1 Å zu kurz wiedergibt, liegt an der Verschiebung der Elektronendichte in Richtung auf den Bindungspartner des Wasserstoffs und entspricht der üblichen Erfahrung /GLU 71/.

Die von Mikami et al. /MIK 80/ bei höheren Temperaturen festgestellte Orientierungsunordnung des Ethanolmoleküls wurde bei der Meßtemperatur von 113 K nicht mehr beobachtet. Interessanterweise konnte aber kein Hinweis auf die Position des H-Atoms am Sauerstoff des Ethanolmoleküls gefunden werden, obwohl alle übrigen C- und H-Atome im Ethanol einwandfrei bestimmt werden konnten. Mikami et al. geben für die O-H-Bindungslänge bei 150 K 0,81(5) Å und bei 90 K 1,04(7) Å an. Dieser ungewöhnlich große Unterschied könnte durch die Beeinflussung der Elektrodichte in der Nähe des H-Atoms durch die Cl-H-O-Wasserstoffbrückenbindung bedingt sein, die wiederum mit den Spinübergangseigenschaften des Systems in Verbindung gebracht wird /KAT 79/. Möglicherweise bewirkte das bei der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung vorliegende Gemisch von HS- und LS-Komplexen eine so starke Verschmierung der Position des OH-Wasserstoffs, daß bei der Auswertung keine Lokalisierung mehr möglich war.

Für die in Tab. 3.7 (Anhang) aufgeführten intermolekularen N-Cl-Abstände gelten sinngemäß die obigen Aussagen zu den intramolekularen Abständen. Auch hier liegen die Werte innerhalb oder in der Nähe des zu erwartenden Bereichs, wobei die auftretenden Abweichungen nur schwer interpretierbar sind.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß im Bereich von  $113 \pm 1$  K, d.h. am Beginn der Stufe im Spinübergang des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , aufgrund der vorliegenden Röntgenstrukturdaten signifikante strukturelle Abweichungen des Komplexes vom gewichteten Mittel der HS- und LS-Strukturen ausgeschlossen werden können.

Hinweise auf geringfügige Verzerrungen der Komplexmoleküle sind auf der Basis der durchgeführten Messungen nicht zuverlässig zu bewerten.



### 3.3 Ergebnisse der Untersuchungen isoto­penmarkierter Derivate von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

In den folgenden Kapiteln wird das Spinübergangsverhalten isoto­penmarkierter Komplexe vom Typ  $[\text{FeL}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  mit  $\text{L} = \text{2-pic-}^{15}\text{N}$ ,  $\text{2-pic-pyD}_3$ ,  $\text{2-pic-CD}_2$  und  $\text{Sol} = \text{EtOH}$  bzw.  $\text{L} = \text{2-pic-ND}_2$  und  $\text{Sol} = \text{EtOD}$  mit dem des unmarkierten Stammkomplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  verglichen. Dabei sollen zwei Fragen beantwortet werden:

- 1) Verändert sich die charakteristische Stufenstruktur des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei einer Verschiebung der Übergangstemperatur?
- 2) Beruht der ausgeprägte Isotopeneffekt in  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  /GÜT 80/ nur auf einer Veränderung der intramolekularen Schwingungen oder sind andere Einflüsse maßgebend?

Im Mittelpunkt der folgenden Ausführungen stehen die Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie. Die Ferninfrarotspektren sind in einem eigenen Kapitel am Ende dieses Abschnitts zusammengefaßt.

#### 3.3.1 $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Der Ligand  $\text{2-pic-}^{15}\text{N}$  enthält in der Aminogruppe  $^{15}\text{N}$  statt  $^{14}\text{N}$ , was infolge der Massenerhöhung zu einer Verringerung der Frequenzen der entsprechenden Metall-Ligand-Schwingungen führt, wie durch FIR-Messungen nachgewiesen werden konnte (s. Kap. 3.3.5). Da andererseits die Kraftkonstanten im LS-

Zustand größer als im HS-Zustand sind /KÖN 67/TAK 72/, ist zu erwarten, daß eine Massenänderung im Liganden zu einer Erhöhung der effektiven Energiedifferenz zwischen HS- und LS-Zustand und damit zu einer Erhöhung der Übergangstemperatur führt /GÜT 80/.

Die Mössbauer-spektroskopische Untersuchung des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (101 mg feinkristalliner, gefällter Komplex auf  $2 \text{ cm}^2$  Fläche) sollte der experimentellen Überprüfung dieses postulierten Isotopeneinflusses dienen.

Es zeigte sich, daß die Spektren in ihrer äußeren Erscheinung mit denen der unsubstituierten Ausgangsverbindung (siehe Abb. 3.1) identisch sind. In der Tab. 3.10 sind die Mössbauer-Parameter des HS- bzw. LS-Dubletts sowie der HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(A)$  in Abhängigkeit von der Meßtemperatur zusammengestellt. Auf die Dickenkorrektur der HS-Anteile wurde verzichtet, da es im folgenden nur um den Vergleich von Übergangstemperaturen geht.

In Abb. 3.23 sind die Spinübergänge von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  im Bereich von 100 bis 150 K aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, daß der Übergang im  $^{15}\text{N}$ -markierten Komplex um ca. 1 - 2 K zu höherer Temperatur verschoben ist, wobei jedoch alle charakteristischen Merkmale des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  - insbesondere die Stufenstruktur - erhalten geblieben sind. Signifikante Unterschiede in der Steilheit der Übergänge bestehen nicht.

Wie bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (siehe Abb. 3.4b) ist auch im Fall der hier untersuchten Verbindung insbesondere die Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $Q_{\text{LS}}$ ) deutlich vom Verlauf des Spinübergangs abhängig (Abb. 3.24).

Tab. 3.10 Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung des HS- bzw. LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{IS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{IS}_{\text{LS}}$  und  $\text{QS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{QS}_{\text{LS}}$ ) sowie nicht dickenkorrigierter HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$  als Funktion der Meßtemperatur. IS und QS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen.

| T[K]  | $\text{IS}_{\text{HS}}$ | $\text{QS}_{\text{HS}}$ | $\text{IS}_{\text{LS}}$ | $\text{QS}_{\text{LS}}$ | $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$ |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 78    | 1,10(6)                 | 2,7(1)                  | 0,532(1)                | 0,407(1)                | 0,016(4)                       |
| 90    | 1,04(2)                 | 2,57(3)                 | 0,529(1)                | 0,405(1)                | 0,030(4)                       |
| 100   | 1,046(7)                | 2,56(1)                 | 0,527(1)                | 0,404(1)                | 0,061(4)                       |
| 105   | 1,047(3)                | 2,543(6)                | 0,525(1)                | 0,402(1)                | 0,102(3)                       |
| 110   | 1,046(2)                | 2,540(4)                | 0,526(1)                | 0,404(1)                | 0,173(3)                       |
| 112   | 1,044(2)                | 2,538(5)                | 0,526(1)                | 0,405(1)                | 0,210(4)                       |
| 115   | 1,044(1)                | 2,531(2)                | 0,525(1)                | 0,407(1)                | 0,341(2)                       |
| 116   | 1,044(1)                | 2,533(2)                | 0,525(1)                | 0,408(1)                | 0,410(2)                       |
| 117   | 1,044(1)                | 2,532(2)                | 0,525(1)                | 0,408(1)                | 0,429(3)                       |
| 118   | 1,043(1)                | 2,529(2)                | 0,525(1)                | 0,408(1)                | 0,446(2)                       |
| 119   | 1,043(1)                | 2,524(1)                | 0,525(1)                | 0,409(1)                | 0,458(2)                       |
| 120   | 1,042(1)                | 2,521(2)                | 0,524(1)                | 0,410(2)                | 0,472(3)                       |
| 121   | 1,042(1)                | 2,518(2)                | 0,524(1)                | 0,410(1)                | 0,488(3)                       |
| 122   | 1,042(1)                | 2,516(2)                | 0,525(1)                | 0,413(2)                | 0,510(3)                       |
| 122,5 | 1,040(1)                | 2,505(2)                | 0,526(1)                | 0,414(2)                | 0,548(3)                       |
| 123   | 1,039(1)                | 2,497(1)                | 0,527(1)                | 0,417(2)                | 0,609(3)                       |
| 124   | 1,040(1)                | 2,491(1)                | 0,527(1)                | 0,423(2)                | 0,694(3)                       |
| 125   | 1,039(1)                | 2,488(2)                | 0,527(2)                | 0,428(1)                | 0,728(4)                       |
| 130   | 1,038(1)                | 2,478(1)                | 0,528(3)                | 0,425(5)                | 0,814(3)                       |
| 140   | 1,032(1)                | 2,448(1)                | 0,526(4)                | 0,429(7)                | 0,879(3)                       |
| 150   | 1,027(1)                | 2,426(1)                | 0,524(7)                | 0,41(1)                 | 0,912(4)                       |
| 170   | 1,016(1)                | 2,377(2)                | 0,51(2)                 | 0,42(3)                 | 0,942(7)                       |
| 200   | 1,000(1)                | 2,300(2)                | 0,52(8)                 | 0,35(9)                 | 0,963(8)                       |
| 220   | 0,988(1)                | 2,243(2)                | 0,5(4)                  | 0,3(5)                  | 0,97(1)                        |
| 240   | 0,976(1)                | 2,177(1)                | -                       | -                       | $\geq 0,98$                    |
| 260   | 0,963(1)                | 2,119(2)                | -                       | -                       | $> 0,98$                       |
| 270   | 0,958(1)                | 2,094(2)                | -                       | -                       | $> 0,98$                       |
| 275   | 0,953(1)                | 2,078(3)                | -                       | -                       | $> 0,98$                       |
| 280   | 0,949(1)                | 2,063(2)                | -                       | -                       | $> 0,98$                       |
| 290   | 0,943(1)                | 2,035(3)                | -                       | -                       | $> 0,98$                       |
| 300   | 0,936(1)                | 2,007(3)                | -                       | -                       | $> 0,98$                       |

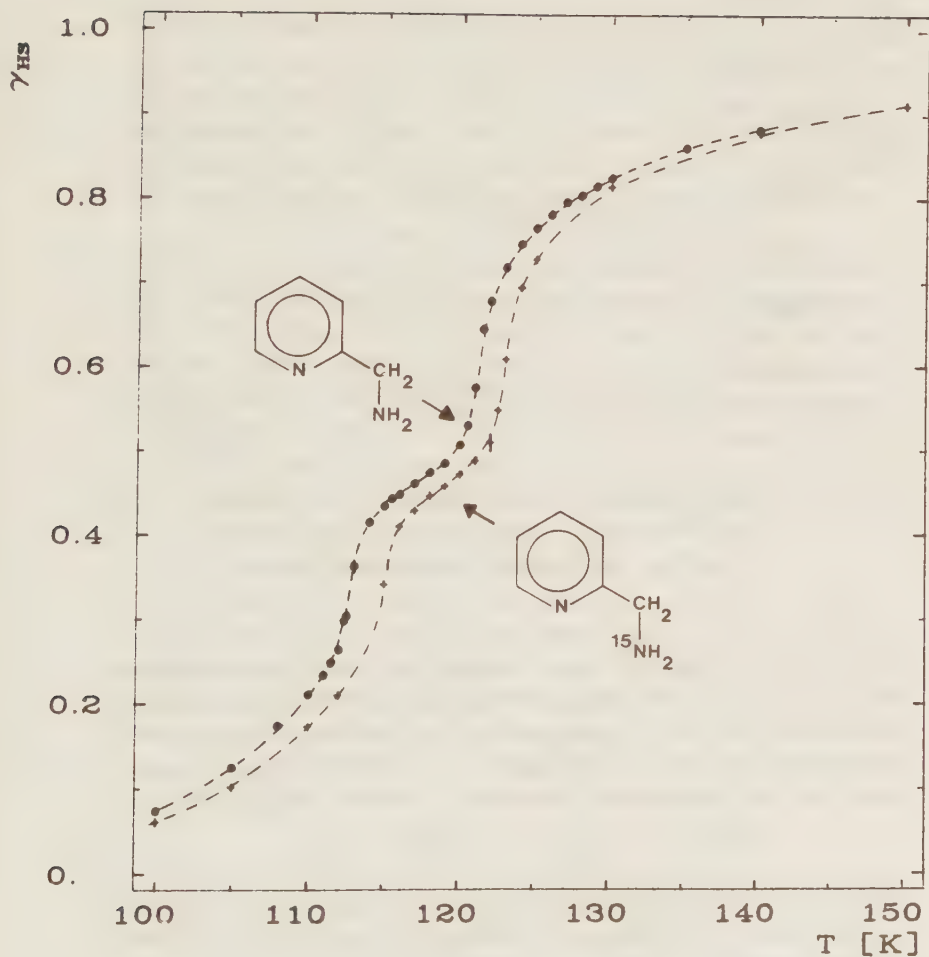


Abb. 3.23: Vergleich der HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}$  (nicht dickenkorrigiert) von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (●) und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (+) als Funktion der Temperatur.

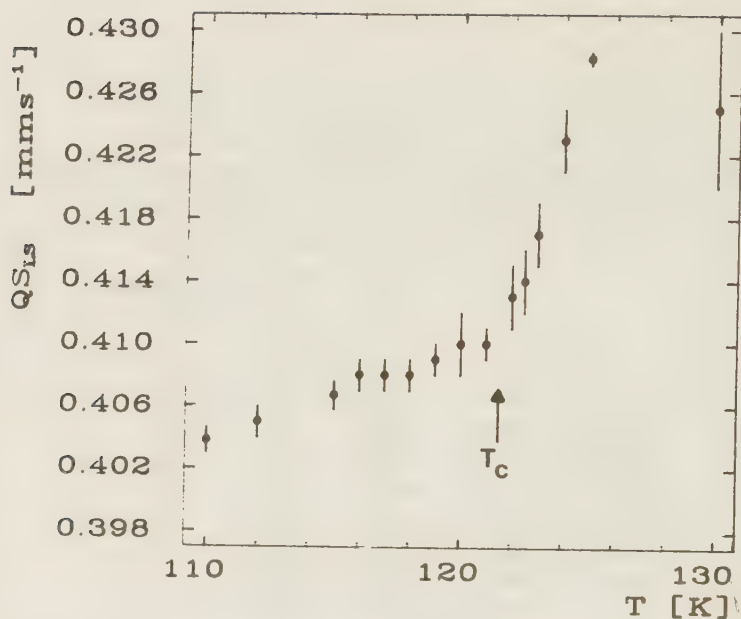


Abb. 3.24: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $QS_{LS}$ ) von  $[Fe(2-pic-^{15}N)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  als Funktion der Temperatur in der Umgebung von  $T_C$ .

Diese Ergebnisse bestätigen den von der Theorie vorhergesagten Einfluß einer Atommassenänderung auf die Spinübergangstemperatur. Darüberhinaus zeigt sich, daß das Auftreten der Stufenstruktur des Spinübergangs in  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  nicht an eine bestimmte Temperatur, sondern eng an den im Gitter vorliegenden HS-Anteil gekoppelt ist:

Die Verschiebung des Spinübergangs infolge einer intramolekularen Massenänderung verschiebt genau parallel dazu auch die Stufe im Übergang.

### 3.3.2 $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Wie von Mikami et al. /MIK 80/ gezeigt wurde, besteht im  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ein Wasserstoffbrückensystem, in das die  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Liganden, die Chlorid-Ionen und die OH-Gruppe des Ethanol einbezogen sind. Es liegt nahe anzunehmen, daß die dadurch bewirkte Kopplung der Moleküle im Kristallgitter für den Spinübergang von Bedeutung ist.

Die im vorangegangenen Kapitel dargestellten Ergebnisse der  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Substitution sollten durch ein unabhängiges Experiment abgesichert werden, bei dem auch eine nur indirekte Beeinflussung des Wasserstoffbrückensystems ausgeschlossen werden kann. Hierfür bot sich ein Isotopenaustausch am Pyridinring des Liganden an, der gemäß der Röntgenstrukturanalyse kein Bestandteil des Wasserstoffbrückensystems ist.

Der Austausch  $^{14}\text{NH}_2$  gegen  $^{15}\text{NH}_2$  führt zu einer relativen Massenerhöhung der Aminogruppe von ca. 6 %. Die Substitution von 3 Wasserstoffatomen des Pyridinrings durch Deuterium erhöht dessen Masse um knapp 4 %. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Änderungen des Spinübergangsverhaltens von ähnlicher Größenordnung wie im vorher dargestellten Fall sind. Sie konnten auch hier klar nachgewiesen werden.

In Tab. 3.11 sind für jede Meßtemperatur die Isomeriever-schiebungen und die Quadrupolaufspaltungen der beiden Spin-zustände des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zusammen mit dem (nicht dickenkorrigierten) HS-Anteil aufgeführt.

Abb. 3.25a zeigt die HS-Anteile des deuterierten Systems und des unsubstituierten Komplexes im Temperaturbereich von 100 bis 130 K.

Wie im Fall der  $^{15}\text{N}$ -Substitution ist eine Verschiebung des Spinübergangs um ca. 1 - 2 K zu höherer Temperatur als Folge der Deuterierung klar erkennbar.

Damit ist gezeigt, daß der Effekt der  $^{15}\text{N}$ -Substitution auf der Änderung intramolekularer Schwingungen und nicht

Tab. 3.11: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung des HS- bzw. LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{IS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{IS}_{\text{LS}}$  und  $\text{QS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{QS}_{\text{LS}}$ ) sowie nicht dickenkorrigierter HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$  als Funktion der Meßtemperatur. IS und QS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen.

| T [K] | $\text{IS}_{\text{HS}}$ | $\text{QS}_{\text{HS}}$ | $\text{IS}_{\text{LS}}$ | $\text{QS}_{\text{LS}}$ | $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$ |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 80    | 1,06(2)                 | 2,56(5)                 | 0,528(1)                | 0,401(5)                | 0,005(2)                       |
| 90    | 1,04(1)                 | 2,57(2)                 | 0,528(1)                | 0,400(1)                | 0,024(2)                       |
| 100   | 1,047(4)                | 2,566(9)                | 0,526(1)                | 0,398(1)                | 0,069(3)                       |
| 110   | 1,045(1)                | 2,543(3)                | 0,523(1)                | 0,399(1)                | 0,196(3)                       |
| 112   | 1,044(2)                | 2,540(3)                | 0,522(1)                | 0,399(1)                | 0,238(3)                       |
| 113   | 1,045(1)                | 2,537(1)                | 0,523(1)                | 0,401(1)                | 0,277(2)                       |
| 114   | 1,046(1)                | 2,541(3)                | 0,521(1)                | 0,403(2)                | 0,404(4)                       |
| 115   | 1,045(1)                | 2,542(2)                | 0,522(1)                | 0,403(1)                | 0,426(3)                       |
| 116   | 1,044(1)                | 2,540(1)                | 0,522(1)                | 0,404(1)                | 0,440(2)                       |
| 117   | 1,043(1)                | 2,538(1)                | 0,522(1)                | 0,404(1)                | 0,451(2)                       |
| 118   | 1,043(1)                | 2,532(3)                | 0,521(1)                | 0,404(2)                | 0,462(4)                       |
| 119   | 1,043(1)                | 2,530(3)                | 0,520(1)                | 0,404(2)                | 0,472(5)                       |
| 120   | 1,043(1)                | 2,529(2)                | 0,521(1)                | 0,404(1)                | 0,483(3)                       |
| 121   | 1,043(1)                | 2,523(2)                | 0,519(1)                | 0,402(2)                | 0,499(4)                       |
| 122   | 1,042(1)                | 2,519(2)                | 0,519(1)                | 0,406(2)                | 0,523(4)                       |
| 123   | 1,041(1)                | 2,501(1)                | 0,523(1)                | 0,416(2)                | 0,668(3)                       |
| 124   | 1,040(1)                | 2,492(2)                | 0,524(2)                | 0,417(4)                | 0,735(4)                       |
| 125   | 1,040(1)                | 2,491(1)                | 0,524(2)                | 0,421(1)                | 0,756(3)                       |
| 128   | 1,038(1)                | 2,484(1)                | 0,525(2)                | 0,423(4)                | 0,803(3)                       |
| 130   | 1,036(1)                | 2,477(2)                | 0,524(4)                | 0,422(7)                | 0,823(5)                       |
| 150   | 1,027(1)                | 2,431(1)                | 0,522(7)                | 0,42(1)                 | 0,915(4)                       |
| 180   | 1,011(1)                | 2,357(1)                | 0,51(2)                 | 0,39(3)                 | 0,953(6)                       |

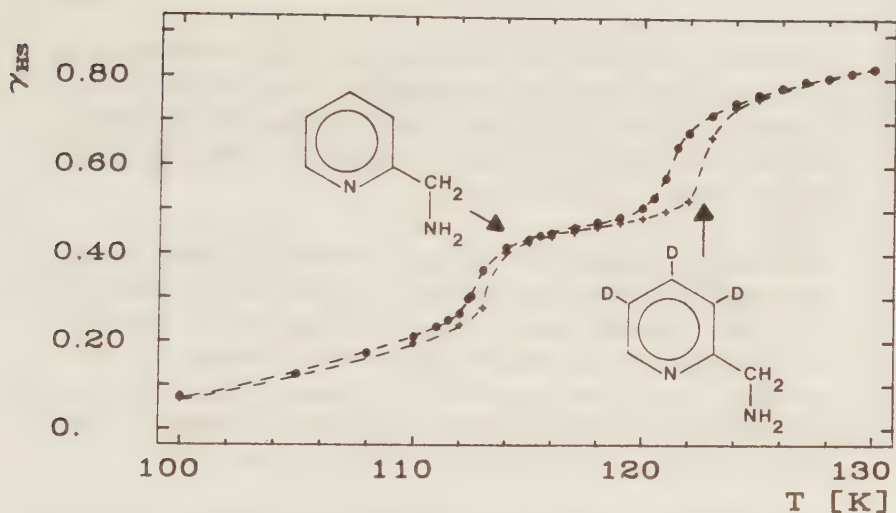


Abb. 3.25 a: Vergleich der HS-Anteile  $\gamma_{HS}$  (nicht dickenkorrigiert) von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (●) und  $[Fe(2-pic-pyD_3)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (+) als Funktion der Temperatur.

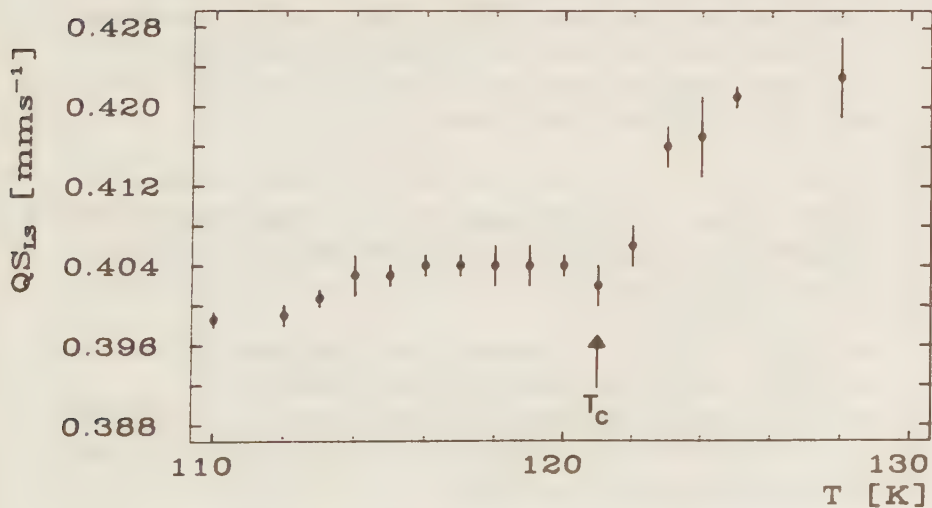


Abb. 3.25 b: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $QS_{LS}$ ) von  $[Fe(2-pic-pyD_3)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  als Funktion der Temperatur in der Umgebung von  $T_C$ .



auf einer indirekten Beeinflussung des Wasserstoffbrückensystems beruht. Aus den Experimenten folgt, daß eine Massenänderung von ca. 5 % im Pyridinring oder in der Aminogruppe des Liganden zu einer Änderung der Übergangstemperatur von etwa 1 - 2 K führt.

Im folgenden sollen die Mössbauer-Parameter Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung des 2-pic-pyD<sub>3</sub>-Komplexes diskutiert werden. Auch in diesem System ist der schon früher diskutierte Anstieg der Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts im Spinübergangsbereich erkennbar (Abb. 3.25b). Darüberhinaus zeigt die Isomerieverschiebung des LS-Zustands eine Anomalie, auf die näher eingegangen werden soll.

In der Abb. 3.26a ist die LS-Isomerieverschiebung  $IS_{LS}$  des hier diskutierten Komplexes im Temperaturbereich von 110 bis 130 K graphisch dargestellt. Analog zum Verhalten der Quadrupolaufspaltung steigt  $IS_{LS}$  oberhalb von 122 K um etwa 0,004 mm/s an. Dieser Effekt liegt deutlich außerhalb des Meßfehlers. Er läßt sich allerdings bei Temperaturen über 130 K wegen der dann zu kleinen LS-Intensitäten nicht mehr hinreichend genau verfolgen.

In Abb. 3.26b ist die entsprechende Auftragung für den <sup>15</sup>N-substituierten Komplex zu sehen. Hier ist das gleiche Phänomen erkennbar. Dagegen zeigt die Isomerieverschiebung des HS-Dubletts diesen Effekt nicht (siehe Tab. 3.10 und 3.11).

Wie schon im Kap. 3.2.1 erwähnt, ist diese Anomalie der Isomerieverschiebung im unsubstituierten Komplex  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  ebenfalls feststellbar. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, hierin eine generelle Eigenart dieses Spinübergangssystems zu sehen.

Die im Mössbauer-Experiment gemessene Isomerieverschiebung wird grundsätzlich sowohl durch die Elektronendichte am Kernort als auch durch die Schwingungen, die der Kern im Kristall-

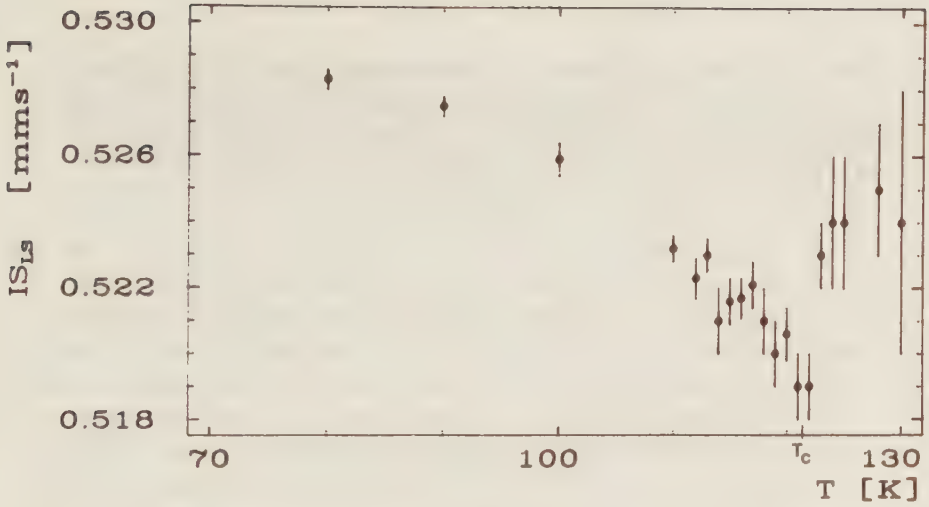


Abb. 3.26a: Isomerieverschiebung des LS-Dubletts ( $IS_{LS}$ ) in den Mössbauer-Spektren von  $[Fe(2-pic-pyD_3)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  als Funktion der Temperatur.

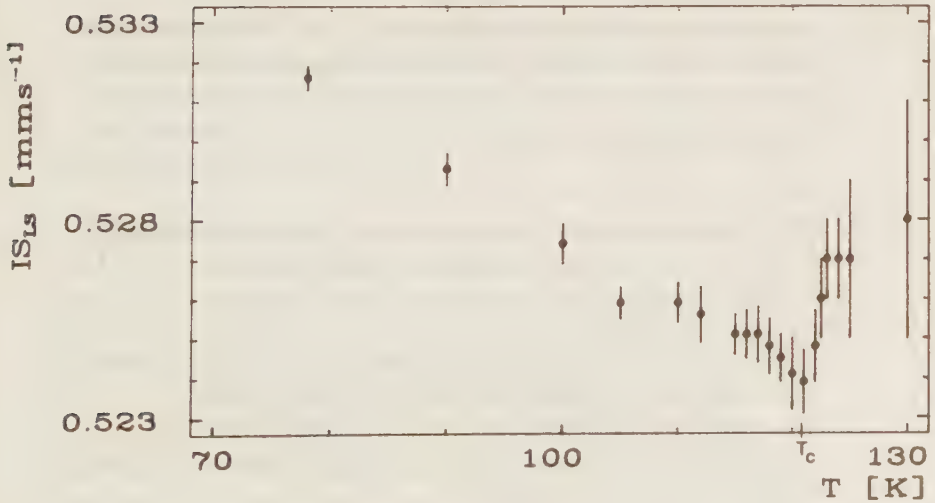


Abb. 3.26b: Isomerieverschiebung des LS-Dubletts ( $IS_{LS}$ ) in den Mössbauer-Spektren von  $[Fe(2-pic-^{15}N)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  als Funktion der Temperatur.

gitter ausführt, bestimmt. Die dynamischen Eigenschaften des Kristallgitters, insbesondere die höherfrequenten Schwingungen, führen dabei zu einer Abnahme der Isomerieverschiebungen mit steigender Temperatur (quadratischer Dopplereffekt):

$$IS(T) = IS^0 + IS^Q - \frac{9R}{16Mc} \Theta_D - \frac{9RT}{2Mc} \cdot \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{gh\nu}{4\mu c} - \frac{gh\nu}{2\mu c [\exp(h\nu/k_B T) - 1]} \quad (3.56)$$

mit

$IS^0$  : durch die Elektronendichte am Kern bedingter Beitrag zu  $IS(T)$  (als temperaturunabhängig angenommen)

$IS^Q$  : Verschiebung infolge des quadratischen Dopplereffekts in der Quelle (bei der gewählten Meßanordnung temperaturunabhängig)

$R$  : allgemeine Gaskonstante

$\Theta_D$  : Debye-Temperatur des Absorbers

$M$  : effektive Masse der Gitterbausteine, deren Schwingung durch  $\Theta_D$  beschrieben wird (siehe Kap. 3.2.3)

$c$  : Lichtgeschwindigkeit

$\nu$  : mittlere Frequenz derjenigen Metall-Ligand-Schwingungen, die zu einer Bewegung des Mössbaueratoms führen

$\mu$  : zu  $\nu$  gehörende reduzierte Masse des Oszillators

$g$  : effektiver Entartungsgrad der betrachteten Schwingungen

$h$  : Planck'sches Wirkungsquantum

$k_B$  : Boltzmann-Konstante

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt (siehe Kap. 3.2.3.1), daß die Debye-Temperatur des Kristalls im hier interessierenden Temperaturbereich eine Anomalie durchläuft, die gemäß Gl. 3.56 Einfluß auf die Isomerieverschiebung hat. Setzt man die entsprechenden Werte ( $M = 450$ ,  $\Theta_D$  (122 K) = 55,7 K und  $\Theta_D$  (125 K) = 56,4 K) in Gl. 3.56 ein, so ergibt sich eine Verringerung der Isomerieverschiebung um ca. 0,0002 mm/s. Weder Vorzeichen noch Größenordnung der Änderung entsprechen dem Experiment, so daß Gitterschwingungen als Ursache für den beobachteten Effekt ausgeschlossen werden können. Berücksichtigt man die Ergebnisse der Debye-Waller-Faktor-Messungen (siehe Kap. 3.2.2 und 3.2.3), müßten sie darüberhinaus auch die Isomerieverschiebung des HS-Zustands in gleicher Weise beeinflussen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Intramolekulare Schwingungen haben aufgrund ihrer höheren Frequenzen allgemein einen größeren Einfluß auf den quadratischen Dopplereffekt. Setzt man in Gl. 3.56  $\mu = 57$  und  $g = 9$ , so zeigt sich, daß im Bereich von  $300 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  (d.h. im typischen Bereich von LS-Metall-Ligand-Schwingungsfrequenzen) eine Frequenzverringern von etwa  $5 \text{ cm}^{-1}$  zwischen 122 K und 125 K nötig ist, um den beobachteten Anstieg der Isomerieverschiebung von 0,004 mm/s zu erklären.

König und Madeja berichten in einer früheren Arbeit /KÖN 67b/ von kleinen Verschiebungen von ca.  $5 - 7 \text{ cm}^{-1}$  einiger FIR-Banden beim Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ . Für das in dieser Arbeit untersuchte System liegen bislang keine Hinweise aus FIR-Spektren auf merkliche Frequenzänderungen der LS-Moleküle im Verlauf des Spinübergangs vor /KÖH 82b/. Allerdings stehen genaue FIR-Messungen im Temperaturbereich zwischen 120 und 130 K noch aus. Eine bislang noch unge löste Pro-

blematik liegt dabei darin, daß nach den Ergebnissen der Mössbauer-Spektroskopie der Sprung in der Isomerieverschiebung nur in Proben mit ausgeprägt steilem Übergang deutlich erkennbar ist. Für FIR-Messungen ist jedoch feinverteiltes Material nötig, das darüberhinaus zu einer Tablette gepreßt wird. Damit ist normalerweise eine Verschmierung des Übergangs verbunden. Die Alternative, einen dünnen Einkristall zu verwenden, ist technisch außerordentlich aufwendig. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieses Problem nicht bearbeitet werden.

Ähnliche Änderungen der Isomerieverschiebung wurden von Bode et al. /BOD 80/ in Mischkristallen des Typs

$[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bipy})_3] (\text{ClO}_4)_2$  ( $M = \text{Mn, Ni, Zn}$ ) und

$[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{phen})_3] (\text{ClO}_4)_2$  ( $M = \text{Ni, Zn}$ ) bei sehr

kleinen Eisenkonzentrationen gefunden. Die Eisenkomplexe liegen in allen untersuchten Mischungen ebenso wie auch in den reinen Systemen im LS-Zustand vor.

Die gemessenen Isomerieverschiebungen steigen jedoch geringfügig mit wachsendem Radius des Wirtsgitters an. Die Autoren interpretieren dies als Folge einer isotropen Aufweitung des Eisen-LS-Komplexes im Wirtsgitter, die zu einer Schwächung der d- $\pi$ -Rückbindung und damit zu einem Anstieg der Isomerieverschiebung führt. Mit der Schwächung der Rückbindung ist darüberhinaus eine Destabilisierung des LS-Zustands sowie eine Schwächung der Metall-Ligand-Bindung verbunden. Es muß in diesem Zusammenhang auch auf die Untersuchungen von Drickamer an festen Lösungen des Typs  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}_2$  hingewiesen werden /BAR 71b/, bei denen durch den negativen Druck des großvolumigen Wirtsgitters das normalerweise diamagnetische  $\text{FeS}_2$  bei kleinen Eisenkonzentrationen in den paramagnetischen Zustand übergeht.

Die oben angeführten Abschätzungen zeigen, daß allein schon der quadratische Dopplereffekt bei Verringerung der Metall-Ligand-Schwingungsfrequenz um knapp 2 % zu einer signifikanten Erhöhung der Isomerieverschiebung führt. In der Tat ist aber mit einer solchen Frequenzverringerung i.a. auch eine Aufweitung der Bindung verbunden, die ihrerseits das Ausmaß der Rückbindung und damit die Elektronendichte am Kernort beeinflußt. Somit könnte der Anstieg der Isomerieverschiebung teilweise oder sogar überwiegend auch durch eine Änderung des Terms  $IS^0$  der Gl. 3.56 bedingt sein. Dieser Effekt und der Einfluß des quadratischen Dopplereffekts gehen in die gleiche Richtung und können ohne die Ergebnisse genauer FIR-Messungen nicht getrennt werden.

Die Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebungen des HS-Zustands keine Auffälligkeiten zeigt, könnte darauf hindeuten, daß primär elektronische Einflüsse auf die Rückbindung der LS-Komplexe wirksam sind. Sie können in der Folge zu Änderungen der Elektronendichte am Kernort wie auch zu Frequenzänderungen führen. Eine solche Kausalkette ist beim HS-Zustand wegen der deutlich schwächer ausgeprägten oder gar fehlenden Rückbindung nicht zu beobachten.

Wegen der Bedeutung, die diese Überlegungen für Modellvorstellungen zum HS-LS-Übergang haben, sollen abschließend noch einige Abschätzungen über den Einfluß der oben genannten Frequenzänderungen auf die Bindungsverhältnisse im LS-Komplex durchgeführt werden.

Für den Zusammenhang zwischen der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und der Kraftkonstante  $k$  eines harmonischen Oszillators gilt:

$$\tilde{\nu} \sim \sqrt{k} \quad (3.57)$$

Daraus folgt

$$\Delta \tilde{\nu} / \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \Delta k / k \quad (3.58)$$

Eine Änderung in  $\tilde{\nu}$  von 2 % führt also zu einer Änderung in  $k$  von 4%.

Für viele Bindungen gilt für den Zusammenhang zwischen der Bindungslänge  $R$  und der Kraftkonstante der Bindung in guter Näherung /GAN 75/:

$$k \sim 1/R^6 \quad (3.59)$$

Daraus folgt für die relative Bindungslängenänderung bei Änderung der Kraftkonstante:

$$\Delta R / R = - \frac{1}{6} \Delta k / k \quad (3.60)$$

Aus der Abnahme von 4 % in  $k$  folgt also eine etwa 0,7 %ige Aufweitung der Bindung. Auf den Fall eines Eisen(II)-Spinübergangssystems übertragen, bedeutet dies eine Verlängerung der LS-Metall-Ligand-Bindung von ca. 2,0 Å auf 2,013 Å, was bereits etwa 7 % des Unterschiedes von ca. 0,2 Å zwischen der HS- und der LS-Bindungslänge ausmacht.

Instruktiv ist auch eine Abschätzung der Änderung der Ligandenfeldstärke  $10 Dq$  bei einer Änderung des Abstandes zwischen Zentralion und Liganden.

Approximiert man die Liganden durch Punktladungen, gilt /SCH 67/

$$10 Dq \sim 1/R^5 \quad (3.61)$$

und damit

$$\Delta(10 Dq) / 10 Dq = - 5 \Delta R / R \quad (3.62)$$



Aus einem Zuwachs von  $R$  um etwa 0,7 % folgt damit eine Abnahme von  $10 Dq$  um etwa 3 - 4 %, d.h. bei  $10 Dq = 16000 \text{ cm}^{-1}$  (typischer LS-Wert) /KÖN 67/ ändert sich die Ligandenfeldstärke um  $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ .

Auf die Konsequenzen dieser Überlegungen für die Modellvorstellungen zu Spinübergängen wird an späterer Stelle eingegangen.

### 3.3.3 $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

Der Ligand 2-pic- $\text{CD}_2$  enthält statt einer  $\text{CH}_2$ - eine  $\text{CD}_2$ -Gruppe, die nicht direkt an das Zentralion koordiniert ist, sondern den Pyridin-Ring und die  $\text{NH}_2$ -Gruppe koppelt. Sie beeinflusst dadurch wesentlich die Schwingungen des Komplexes.

Die in den beiden vorangegangenen Kapiteln diskutierten Experimente sollten über die Auswirkung von Massenänderungen in den direkt koordinierten Ligandenteilen Aufschluß geben. Die Isotopensubstitution in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe liefert dagegen Informationen über indirekte Beeinflussungen der Metall-Ligand-Schwingungen.

Die Ergebnisse der Mössbauer-spektroskopischen Untersuchung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (150 mg gefällt, auf  $2 \text{ cm}^2$  Absorberfläche) sind in der Tab. 3.12 zusammengefaßt. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung beider Dubletts stimmen ausgezeichnet mit den Werten der anderen untersuchten Systeme überein und zeigen ebenfalls die ausführlich diskutierten Abhängigkeiten vom Spinumwandlungsgrad.



Tab. 3.12: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung des HS- bzw. LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{IS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{IS}_{\text{LS}}$  und  $\text{QS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{QS}_{\text{LS}}$ ) sowie nicht dickenkorrigierter HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$  als Funktion der Meßtemperatur. IS und QS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen.

| T [K] | $\text{IS}_{\text{HS}}$ | $\text{QS}_{\text{HS}}$ | $\text{IS}_{\text{LS}}$ | $\text{QS}_{\text{LS}}$ | $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$ |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 78    | 1,06(2)                 | 2,61(3)                 | 0,5295(3)               | 0,4041(5)               | 0,018(2)                       |
| 100   | 1,049(2)                | 2,582(5)                | 0,5260(3)               | 0,4031(5)               | 0,109(2)                       |
| 110   | 1,045(1)                | 2,555(2)                | 0,5238(4)               | 0,4051(7)               | 0,280(2)                       |
| 111   | 1,0436(8)               | 2,555(2)                | 0,5242(4)               | 0,4067(7)               | 0,327(2)                       |
| 112   | 1,0437(9)               | 2,555(2)                | 0,5249(7)               | 0,408(1)                | 0,408(3)                       |
| 113   | 1,045(1)                | 2,554(3)                | 0,525(1)                | 0,408(2)                | 0,431(4)                       |
| 114   | 1,0429(9)               | 2,551(2)                | 0,5246(8)               | 0,407(1)                | 0,448(3)                       |
| 115   | 1,0427(8)               | 2,547(2)                | 0,5238(8)               | 0,407(1)                | 0,461(3)                       |
| 116   | 1,043(1)                | 2,544(2)                | 0,523(1)                | 0,407(2)                | 0,475(4)                       |
| 118   | 1,0413(8)               | 2,538(2)                | 0,5230(8)               | 0,408(1)                | 0,501(3)                       |
| 120   | 1,0401(8)               | 2,525(2)                | 0,524(1)                | 0,412(2)                | 0,556(3)                       |
| 121   | 1,041(1)                | 2,511(2)                | 0,526(2)                | 0,415(3)                | 0,651(4)                       |
| 122   | 1,040(1)                | 2,506(2)                | 0,526(3)                | 0,421(5)                | 0,693(5)                       |
| 125   | 1,039(1)                | 2,499(2)                | 0,526(4)                | 0,423(6)                | 0,762(6)                       |
| 130   | 1,0360(6)               | 2,486(1)                | 0,523(3)                | 0,423(5)                | 0,816(3)                       |
| 150   | 1,0257(6)               | 2,440(1)                | 0,524(6)                | 0,42(1)                 | 0,908(4)                       |
| 180   | 1,0102(6)               | 2,364(1)                | 0,51(2)                 | 0,40(3)                 | 0,951(6)                       |

Der (nicht dickenkorrigierte) HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(A)$  ist in Abb. 3.27 als Funktion der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich ist der Spinübergang des unsubstituierten Komplexes ebenfalls eingezeichnet. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten isotonenmarkierten Systemen ist im Fall des 2-pic- $\text{CD}_2$ -Liganden die Übergangstemperatur  $T_c$  um ca. 2 K erniedrigt. Die Stufe im Übergang ist um den gleichen Betrag zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies unterstreicht die bereits im Kap. 3.3.1 gemachte Feststellung, daß die ungewöhnliche Struktur des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH}$  nicht mit einer bestimmten Temperatur, sondern mit einem HS-Anteil zwischen 40 und 50 % assoziiert ist.

Die überraschende Erniedrigung der Spinübergangstemperatur in  $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH}$  zeigt sehr plastisch, daß die Aussage, eine Massenerhöhung im Liganden verschiebe den Spinübergang zu höheren Temperaturen, in dieser allgemeinen Form den komplizierten realen Verhältnissen nicht gerecht wird. Bezogen auf die Masse des gesamten 2-pic-Liganden beträgt in allen drei untersuchten Systemen die relative Massenänderung durch Isotopensubstitution ca. 2 %. In zwei Fällen erhöht sich die Übergangstemperatur um ca. 1 - 2 K, in einem Fall erniedrigt sie sich jedoch um etwa den gleichen Betrag.

Über die Ursachen für diesen Unterschied können in Anbetracht des Fehlens einer detaillierten Schwingungsspektroskopischen Analyse dieses Komplexes nur Vermutungen geäußert werden. Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist dabei, daß es durch eine Massenerhöhung im Liganden nur dann zu einem Anstieg der Übergangstemperatur kommen kann, wenn die Schwingungsfrequenzen des LS-Zustands stärker als die des HS-Zustands gesenkt werden. Nach

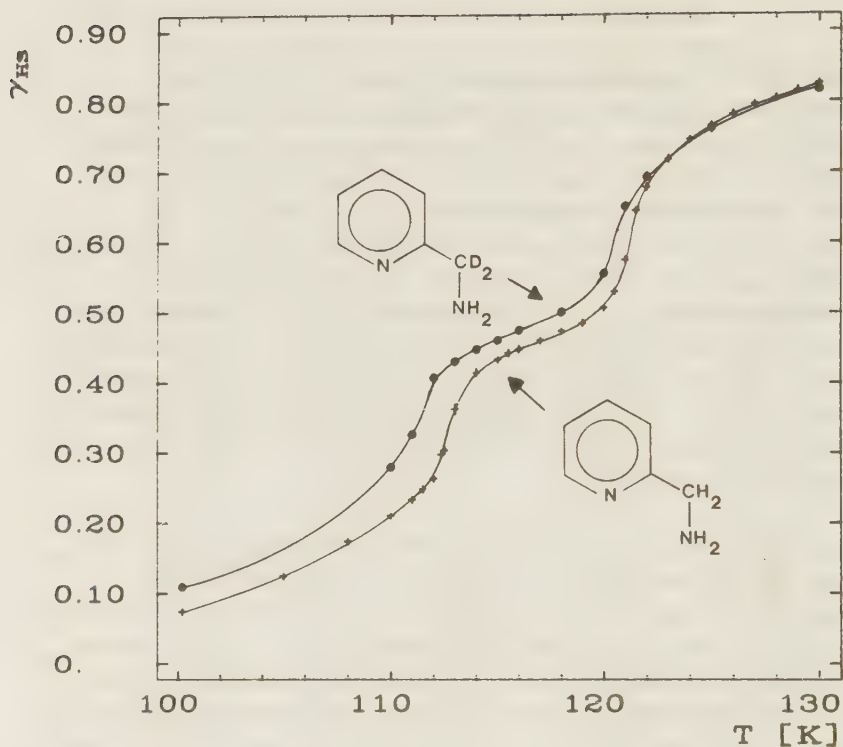


Abb. 3.27: Vergleich der HS-Anteile  $\gamma_{HS}$  (nicht dickenkorrigiert) von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (+) und  $[Fe(2-pic-CD_2)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (●) als Funktion der Temperatur.

dem Satz von Rayleigh werden bei Ersatz eines Atoms durch ein schwereres Isotop alle Schwingungen, bei denen das betreffende Atom bewegt wird, zu tieferen Frequenzen verschoben /WEI 82/. In einer vereinfachten Betrachtungsweise, die den gesamten Liganden als einen Massenpunkt betrachtet, ist diese Verschiebung beim LS-Komplex infolge seiner härteren Metall-Ligand-Bindungen größer als beim HS-Komplex /GÜT 80/.

Der Ligand hat jedoch auch innere Schwingungsfreiheitsgrade. Betrachtet man deshalb in einem etwas detaillierteren Ansatz das 2-Picolylamin-Molekül als ein System von drei gekoppelten Massenpunkten (Pyridinring,  $\text{CH}_2$ -Gruppe und  $\text{NH}_2$ -Gruppe), so schwächt eine Massenerhöhung in der zentralen  $\text{CH}_2$ -Gruppe die Kopplung der Schwingungen von Pyridin-Ring und  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Dies führt zu Änderungen von Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen, die ihrerseits wiederum von den Kraftkonstanten der Bindungen an das Zentralion abhängen /WEI 82/. Es ist dabei zu vermuten, daß sich die  $\text{CH}_2/\text{CD}_2$ -Substitution wegen der härteren Bindungen im LS-Komplex insbesondere auf die Deformationsschwingungen weniger stark auswirkt als im HS-Komplex. Die Folge davon wäre eine Verringerung des HS-LS-Abstands und eine entsprechende Senkung der Übergangstemperatur.

### 3.3.4 $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$

Der Ersatz der Wasserstoffatome an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des 2-Picolylamin-Liganden durch Deuterium unterscheidet sich prinzipiell von den Isotopensubstitutionen, die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden. Aus präparativen Gründen kann der H/D-Austausch nicht auf die  $\text{NH}_2$ -Gruppe beschränkt werden, sondern schließt in jedem Fall auch den Einbau von EtOD statt EtOH im Kristall ein. Damit betrifft diese Veränderung nicht nur die Komplexionen selbst, sondern auch weitere Kristallbausteine. Insbesondere wird unmittelbar das Wasserstoffbrückensystem beeinflusst, das den Kristall durchzieht und über die Chloridionen die  $\text{NH}_2$ -Gruppen verschiedener Komplexionen und die Ethanolmoleküle verbindet /MIK 80/.

Nachdem sich gezeigt hatte (siehe Kap. 3.2), daß im Spin-Übergang des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  eine bei früheren Messungen übersehene Anomalie auftritt, war es sinnvoll, auch das schon von Gütlich et al. /GÜT 80/ untersuchte  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  nochmals sorgfältig zu studieren. Zu diesem Zweck wurden die Mössbauer-Spektroskopie, die Messung der spezifischen Wärme, die Röntgenbeugung und die Ferninfrarot-Spektroskopie eingesetzt.

### 3.3.4.1 Mössbauer-Spektroskopie

Mössbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  wurden im Temperaturbereich zwischen 4,2 und 300 K aufgenommen (0,145 g gefällter Komplex auf  $2 \text{ cm}^2$  Absorberfläche). Im Gegensatz zu den früheren Messungen /GÜT 80/ ließen sich alle Spektren mit zwei bzw. vier Lorentzlinien ohne Gauß-Anteil auswerten.

Die Einzelheiten der Auswertung sind in den Kapiteln 2.3.5.2, 2.3.5.3 und 3.2.1 ausführlich dargestellt. Die Tab. 3.13 enthält die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung der HS- bzw. LS-Dubletts, die effektive Gesamtdicke und die HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}$  ohne (A) bzw. mit ( $t_{\text{eff}}$ ) Dickenkorrektur bei den verschiedenen Meßtemperaturen.

In der Abb. 3.28a ist  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  sowohl für  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  als auch für  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die bereits früher /GÜT 80/ festgestellte Erhöhung der Übergangstemperatur des deuterierten Systems um ca. 16 K wird ebenso wie die verringerte Steilheit des Übergangs von den neuen Messungen bestätigt. Neu ist dagegen die Feststellung, daß die charakteristische Stufe im Übergang des unsubstituierten Systems bei Deuterierung fast völlig verschwindet.

Tab. 3.13: Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung des HS- bzw. LS-Dubletts von

$[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ( $\text{IS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{IS}_{\text{LS}}$  und  $\text{QS}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{QS}_{\text{LS}}$ ),

effektive Gesamtdicke  $t_{\text{eff}}(\text{ges.})$  sowie HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  (ohne (A) bzw.

mit  $(t_{\text{eff}})$  Dickenkorrektur) als Funktion der Temperatur.

IS und QS in mm/s, IS relativ zu nat. Eisen

| T [K] | IS <sub>HS</sub> | QS <sub>HS</sub> | IS <sub>LS</sub> | QS <sub>LS</sub> | $t_{\text{eff}}(\text{ges.})$ | $\gamma_{\text{HS}}(\text{A})$ | $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 4,2   | -                | -                | 0,533(1)         | 0,413(1)         | 2,05(2)                       | 0                              | 0                                    |
| 30    | -                | -                | 0,532(1)         | 0,414(1)         | 1,96(2)                       | 0                              | 0                                    |
| 40    | -                | -                | 0,531(1)         | 0,413(1)         | 1,89(2)                       | 0                              | 0                                    |
| 50    | -                | -                | 0,529(1)         | 0,413(2)         | 1,83(2)                       | 0                              | 0                                    |
| 60    | -                | -                | 0,530(1)         | 0,412(1)         | 1,74(2)                       | 0                              | 0                                    |
| 70    | -                | -                | 0,526(1)         | 0,411(1)         | 1,67(1)                       | 0                              | 0                                    |
| 78    | 1,09(5)          | 2,67(9)          | 0,525(1)         | 0,409(1)         | 1,62(1)                       | 0,010(4)                       | 0,008(3)                             |
| 85    | 1,08(3)          | 2,61(7)          | 0,523(1)         | 0,408(1)         | 1,56(1)                       | 0,012(3)                       | 0,009(2)                             |
| 90    | 1,08(3)          | 2,56(6)          | 0,522(1)         | 0,408(1)         | 1,50(1)                       | 0,010(3)                       | 0,008(2)                             |
| 95    | 1,07(1)          | 2,58(3)          | 0,521(1)         | 0,406(1)         | 1,473(8)                      | 0,018(2)                       | 0,014(2)                             |
| 100   | 1,05(1)          | 2,56(3)          | 0,521(1)         | 0,406(1)         | 1,43(1)                       | 0,025(4)                       | 0,020(3)                             |
| 105   | 1,055(7)         | 2,53(1)          | 0,520(1)         | 0,406(1)         | 1,392(8)                      | 0,041(3)                       | 0,032(2)                             |
| 110   | 1,05(1)          | 2,25(2)          | 0,519(1)         | 0,405(1)         | 1,34(1)                       | 0,060(6)                       | 0,048(4)                             |
| 115   | 1,048(3)         | 2,523(6)         | 0,519(1)         | 0,406(1)         | 1,306(7)                      | 0,093(3)                       | 0,076(2)                             |
| 120   | 1,044(2)         | 2,509(4)         | 0,518(1)         | 0,406(1)         | 1,258(6)                      | 0,138(2)                       | 0,116(2)                             |
| 125   | 1,042(2)         | 2,499(5)         | 0,517(1)         | 0,409(1)         | 1,212(8)                      | 0,207(4)                       | 0,182(4)                             |
| 130   | 1,042(2)         | 2,483(3)         | 0,516(1)         | 0,410(1)         | 1,163(8)                      | 0,321(4)                       | 0,300(5)                             |
| 132   | 1,041(1)         | 2,479(2)         | 0,515(1)         | 0,413(1)         | 1,146(7)                      | 0,376(3)                       | 0,360(4)                             |
| 133   | 1,039(9)         | 2,475(2)         | 0,516(1)         | 0,415(1)         | 1,152(6)                      | 0,412(2)                       | 0,401(4)                             |
| 134   | 1,040(1)         | 2,472(2)         | 0,516(1)         | 0,416(2)         | 1,146(8)                      | 0,446(4)                       | 0,438(4)                             |
| 135   | 1,039(1)         | 2,466(2)         | 0,516(1)         | 0,417(2)         | 1,128(8)                      | 0,474(4)                       | 0,469(4)                             |
| 135,5 | 1,039(1)         | 2,466(2)         | 0,516(1)         | 0,418(2)         | 1,130(7)                      | 0,494(3)                       | 0,493(4)                             |
| 136   | 1,040(1)         | 2,458(2)         | 0,516(1)         | 0,418(2)         | 1,111(9)                      | 0,509(4)                       | 0,510(5)                             |
| 137   | 1,039(1)         | 2,451(1)         | 0,516(1)         | 0,421(2)         | 1,095(8)                      | 0,584(3)                       | 0,554(3)                             |
| 138   | 1,039(1)         | 2,451(1)         | 0,516(1)         | 0,421(2)         | 1,095(8)                      | 0,584(3)                       | 0,594(3)                             |
| 139   | 1,037(1)         | 2,445(2)         | 0,517(2)         | 0,422(3)         | 1,088(9)                      | 0,618(4)                       | 0,633(4)                             |
| 140   | 1,038(1)         | 2,442(1)         | 0,516(1)         | 0,424(2)         | 1,083(9)                      | 0,653(3)                       | 0,670(4)                             |
| 145   | 1,035(1)         | 2,428(1)         | 0,516(2)         | 0,429(4)         | 1,05(1)                       | 0,757(4)                       | 0,780(4)                             |
| 150   | 1,034(1)         | 2,413(1)         | 0,517(3)         | 0,430(5)         | 1,01(1)                       | 0,809(4)                       | 0,830(4)                             |
| 155   | 1,031(1)         | 2,403(1)         | 0,515(4)         | 0,433(6)         | 0,98(1)                       | 0,844(4)                       | 0,863(3)                             |
| 160   | 1,028(1)         | 2,390(1)         | 0,514(4)         | 0,432(8)         | 0,946(9)                      | 0,869(4)                       | 0,886(3)                             |
| 180   | 1,017(1)         | 2,337(1)         | 0,51(1)          | 0,43(2)          | 0,82(1)                       | 0,922(6)                       | 0,933(5)                             |
| 200   | 1,006(1)         | 2,282(1)         | 0,51(5)          | 0,41(5)          | 0,70(1)                       | 0,94(1)                        | 0,95(1)                              |
| 220   | 0,994(1)         | 2,223(2)         | 0,5(1)           | 0,4(1)           | 0,61(1)                       | 0,96(1)                        | 0,97(2)                              |
| 240   | 0,982(1)         | 2,160(2)         | 0,5(2)           | 0,4(2)           | 0,51(1)                       | 0,98(2)                        | 0,98(2)                              |
| 260   | 0,967(1)         | 2,093(3)         | -                | -                | 0,427(7)                      | > 0,98                         | > 0,98                               |
| 280   | 0,953(1)         | 2,036(2)         | -                | -                | 0,362(4)                      | > 0,98                         | > 0,98                               |
| 300   | 0,939(1)         | 1,980(3)         | -                | -                | 0,305(5)                      | > 0,98                         | > 0,98                               |

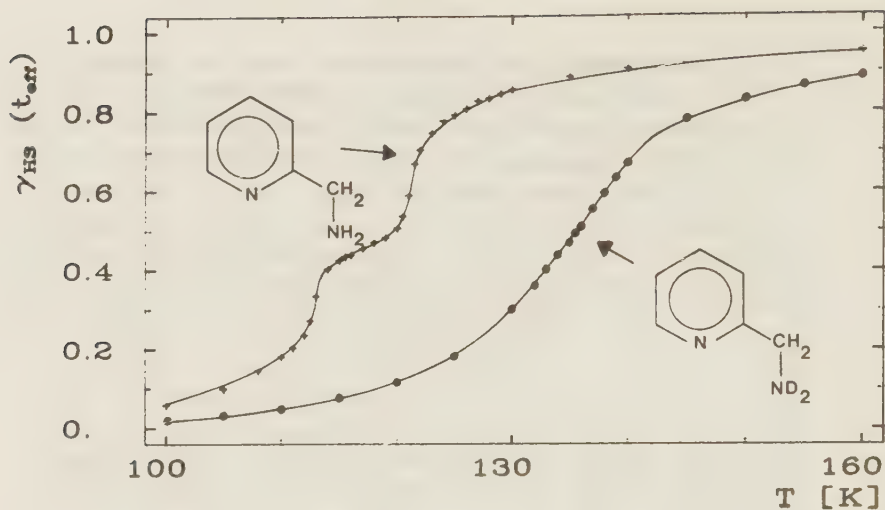


Abb. 3.28a: Vergleich der dickenkorrigierten HS-Anteile  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  ( ) und  $[Fe(2-pic-ND_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  ( ) als Funktion der Temperatur

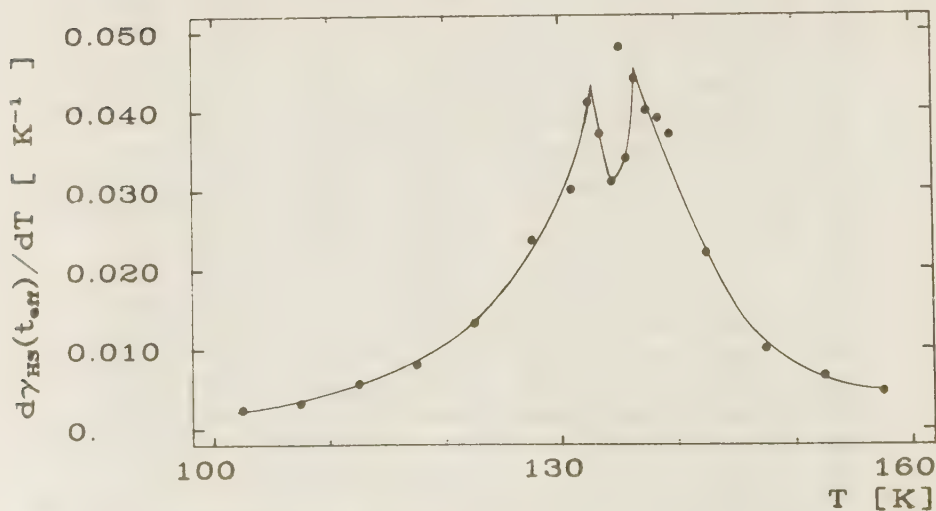


Abb. 3.28b: 1. Ableitung der Spinübergangskurve von  $[Fe(2-pic-ND_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  (Abb. 3.28a) nach der Temperatur ( $d\gamma_{HS}(t_{eff})/dT$ ).



Die Analyse der Ableitung der Spinübergangskurve nach der Temperatur bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  erlaubt eine etwas genauere Aussage zu dem letzteren Punkt (Abb. 3.28b). Der Verlauf dieser Funktion läßt sich offensichtlich am besten durch eine Kurve mit zwei Maxima bei  $T_C^1 \approx 132 \text{ K}$  und  $T_C^2 \approx 137 \text{ K}$  beschreiben, wenngleich ein Punkt deutlich herausfällt. Demzufolge weist auch  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  eine Stufe im Spinübergang auf, allerdings im Vergleich zum unsubstituierten System in Breite und Ausmaß der Abflachung stark reduziert.

Die relative Massenänderung beim Übergang von  $\text{NH}_2$  zu  $\text{ND}_2$  beträgt ca. 12 %. Sie ist damit doppelt so groß wie im Fall der  $^{14}\text{NH}_2$ - $^{15}\text{NH}_2$  Komplexe (siehe Kap. 3.3.1). Die Erhöhung der Übergangstemperatur ist jedoch ca. 10 mal so groß. Diese ausgeprägte Verschiebung kann keinesfalls durch einen reinen Masseneinfluß auf die intramolekularen Schwingungen verstanden werden, sondern spricht klar für eine Änderung intermolekularer Wechselwirkungen als Folge der Deuterierung. Es liegt nahe, hier das Wasserstoffbrückensystem als wesentlichen Einflußfaktor anzusehen.

Isotopeneffekte bei Wasserstoffbrücken sind wohlbekannt und bereits intensiv untersucht worden /VIN 71/. So kennt man zahlreiche Beispiele für die Änderung von Bindungslängen wie auch -winkeln als Folge eines H/D-Austauschs. Besonders interessant ist die Tatsache, daß eine Deuterierung bei wasserstoffenthaltenden Ferroelektrika mit wenigen Ausnahmen zu einer teilweise starken Erhöhung der Curie-Temperatur führt. Beim besonders gut untersuchten System  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KD}_2\text{PO}_4$  beträgt der Anstieg 90 K. In diesem Fall gibt es experimentelle Hinweise dafür, daß der Phasenübergang mit einem Order-Disorder-Übergang der Protonen in den Wasserstoffbrücken des Kristalls zusammenhängt. Dabei spielen Tunnelprozesse eine Rolle, die empfindlich auf Deuterierung reagieren /RAO 78/.



Bereits in früheren Kapiteln war darauf hingewiesen worden, daß insbesondere beim LS-Zustand sowohl Quadrupolaufspaltung als auch Isomerieverschiebung eine deutliche Abhängigkeit vom Spinumwandlungsgrad zeigen. In Abb. 3.29a sind die Quadrupolaufspaltungen der LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  gegen die Temperatur aufgetragen. Sieht man von einer geringfügigen Erhöhung aller Werte im deuterierten System ab (vermutlich ein Isotopeneffekt, wie er z.B. von Brunot bei verschiedenen Hydraten des Eisen(II)chlorids gefunden wurde /BRU 74/), spiegeln die Quadrupolaufspaltungen recht genau die Unterschiede im Spinübergangsverhalten der beiden Systeme wider. Dies geht auch aus der Abb. 3.29b hervor, in der die Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts im deuterierten System gegen den HS-Anteil aufgetragen ist. Ähnlich wie beim nichtdeuterierten Ausgangskomplex (siehe Abb. 3.5) besteht auch hier über weite Bereiche des Spinübergangs hinweg eine in guter Näherung lineare Beziehung zwischen diesen beiden Größen. Somit hängt offenbar die Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts nur indirekt von Isotopeneinflüssen ab, indem sie auf Änderungen des HS-Anteils im Kristallgitter reagiert.

Die Isomerieverschiebung des LS-Zustands dieses Komplexes ( $\text{IS}_{\text{LS}}$ ) zeigt demgegenüber ein völlig anderes Temperaturverhalten, wie aus der Abb. 3.30 hervorgeht. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  fällt  $\text{IS}_{\text{LS}}$  bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  im Bereich zwischen 80 und 160 K mit steigender Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen monoton ab. Ein solcher Verlauf entspricht dem quadratischen Dopplereffekt (Gl. 3.56). Anders als die Quadrupolaufspaltung reagiert somit die Isomerieverschiebung des LS-Zustands deutlich auf die Deuterierung des Wasserstoffbrückensystems.

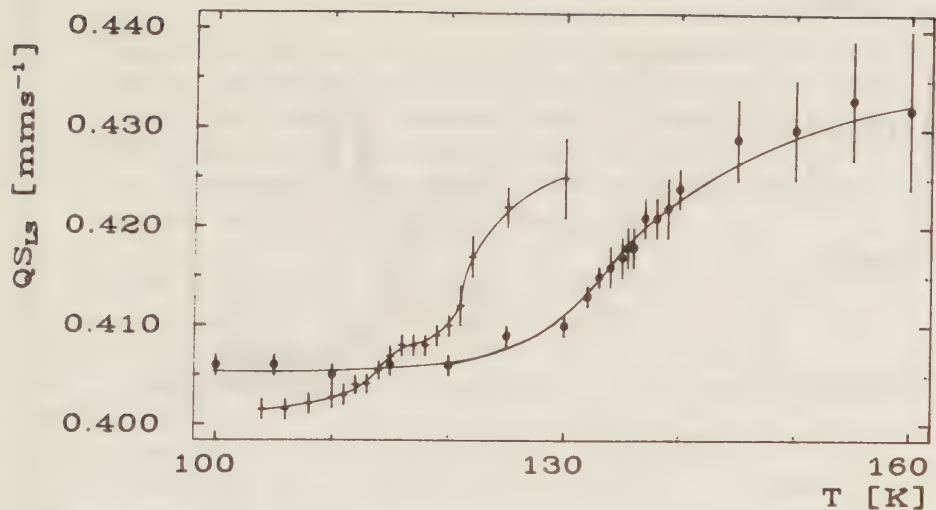


Abb. 3.29a: Auftragung der Quadrupolaufspaltungen der LS-Dubletts ( $QS_{LS}$ ) von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  ( $\dagger$ ) und  $[Fe(2-pic-ND_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  ( $\bullet$ ) gegen die Temperatur

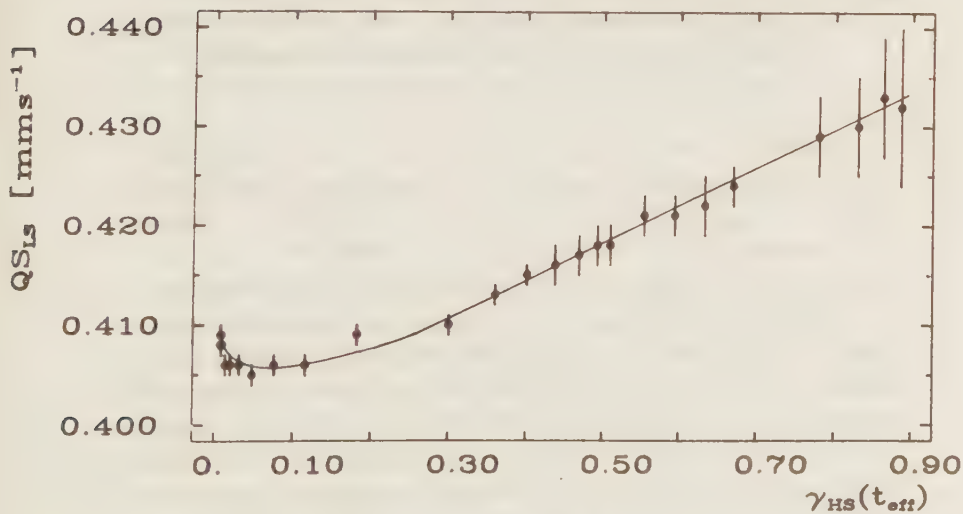


Abb. 3.29b: Auftragung der Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $QS_{LS}$ ) von  $[Fe(2-pic-ND_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  gegen den dickenkorrigierten HS-Anteil  $\gamma_{HS}(t_{eff})$

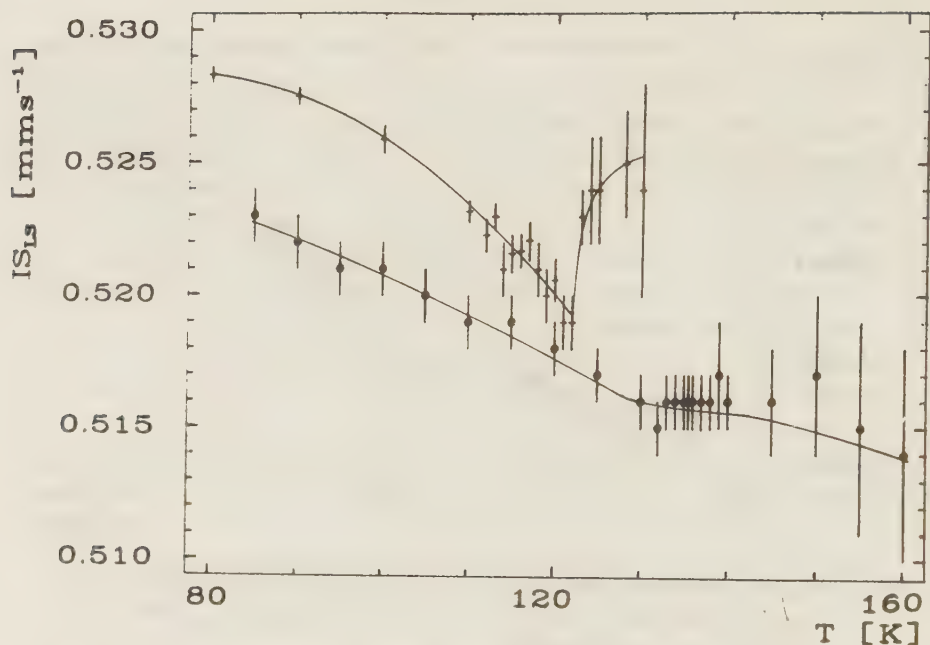


Abb. 3.30: Auftragung der Isomerieverschiebungen der LS-Dubletts ( $IS_{LS}$ ) von  $[Fe(2\text{-pic-pyD}_3)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (+) und  $[Fe(2\text{-pic-ND}_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  (•) gegen die Temperatur

### 3.3.4.2 Debye-Waller-Faktor, Debye-Temperatur und Kompressionsmodul

Völlig analog zu dem in Kap. 3.2.3 geschilderten Vorgehen wurden für  $[Fe(2\text{-pic-ND}_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  aus den dickenkorrigierten Resonanzflächen über die effektiven Gesamtdicken (siehe Tab. 3.13) die Debye-Waller-Faktoren und daraus die Debye-Temperaturen sowie die Kompressionsmoduln des Kristallgitters als Funktion der Temperatur berechnet (siehe Tab. 3.14). Als schwingende Masse wurde  $M = 456$  eingesetzt, wodurch der Tatsache Rechnung getragen wurde, daß  $[Fe(2\text{-pic-ND}_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$  geringfügig schwerer als der nichtdeuterierte Ausgangskomplex ( $M = 450$ ) ist.

Die zur Berechnung von  $K(T)$  nötigen Elementarzellenvolumina wurden aus den in Tab. 3.16 angegebenen Meßwerten interpoliert. Die Abb. 3.31 zeigt die Kompressionsmoduln des deuterierten und des nichtdeuterierten Systems als Funktion der Temperatur. Der Vergleich der Werte führt unmittelbar zu zwei wesentlichen Feststellungen:

- Die Deuterierung des Wasserstoffbrückensystems bleibt oberhalb von 125 K innerhalb des Meßfehlers ohne Einfluß auf die Kompressibilität des Kristallgitters. Die erhebliche Verschiebung der Spinübergangstemperatur als Folge der Deuterierung ist deshalb nicht auf eine Änderung des Kompressionsmoduls zurückzuführen. Im Rahmen eines kürzlich publizierten Modells zum Spinübergang /SPI 82/MEI 84/ wäre eine solche Interpretation möglich gewesen.
- Die deutliche Reduktion des Kompressionsmoduls unterhalb von 125 K bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wird durch die Deuterierung beseitigt. Bedeutsamer ist jedoch, daß auch im Bereich der Spinübergangstemperatur von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  (ca. 135 K) höchstens andeutungsweise eine schwache Verringerung von  $K$  erkennbar ist. Ähnlich wie bei der Isomerieverschiebung des LS-Zustands (siehe vorhergehendes Kapitel) zeigt sich auch hier ein Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit eines Meßparameters und der Anomalie in der Spinübergangskurve von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Auch beim magnesiumdotierten Komplex  $[\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,984$ ) geht das Verschwinden der Stufe im Spinübergang mit einem entsprechend glatten Verlauf des Kompressionsmoduls einher (siehe Kap. 3.2.3.2). Es kann daher kaum ein Zweifel daran bestehen, daß die Kompressibilität des Kristallgitters und deren detaillierte Temperaturabhängigkeit einen starken Einfluß auf den Verlauf des HS-Anteils ausübt.

Tab. 3.14 Aus den Mössbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ermittelte Debye-Waller-Faktoren  $f_G$  sowie die daraus berechneten Debye-Temperaturen  $\Theta_D$  und Kompressionsmoduln  $K$  des Kristallgitters als Funktion der Temperatur  $T$ . Der Index an  $\Theta_D$  bzw.  $K$  gibt die bei der Berechnung zugrunde gelegte schwingende Masse an.

Vertrauensbereiche:

a)  $f_G$ : aus den Fehlern von  $t_{\text{eff}}$  (s. Tab. 3.13)

berechnet, geschätzte Einwaagestreuung:

$$\pm 0,002 \text{ g}$$

b)  $\Theta_D$ : Aus der Streuung von  $f_G$  kann im Bereich

von 300 bis 100 K eine Streuung von ca. 0,5 %, bei tieferen Temperaturen eine Streuung von

ca.  $\pm 3$  bis 4 % abgeschätzt werden.

c)  $K$ : Aus der Streuung von  $\Theta_D$  folgt für  $K$  im Bereich des Spinübergangs ein Fehler von ca.

$$0,008 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2.$$

| $T \text{ [K]}$ | $f_G$    | $\Theta_D^{456} \text{ [K]}$ | $K^{456} [10^{10} \text{ N/m}^2]$ |
|-----------------|----------|------------------------------|-----------------------------------|
| 4,2             | 0,846(8) | 29,0                         | 0,30                              |
| 30              | 0,809(7) | 51,0                         | 0,93                              |
| 40              | 0,783(6) | 54,1                         | 1,04                              |
| 50              | 0,757(7) | 56,2                         | 1,12                              |
| 60              | 0,721(6) | 56,6                         | 1,14                              |
| 70              | 0,692(5) | 57,4                         | 1,17                              |
| 78              | 0,668(5) | 57,6                         | 1,18                              |
| 85              | 0,645(4) | 57,7                         | 1,18                              |
| 90              | 0,622(4) | 57,1                         | 1,16                              |
| 95              | 0,610(3) | 57,5                         | 1,17                              |
| 100             | 0,593(4) | 57,3                         | 1,164                             |
| 105             | 0,576(3) | 57,1                         | 1,156                             |
| 110             | 0,553(4) | 56,4                         | 1,127                             |
| 115             | 0,541(3) | 56,6                         | 1,135                             |
| 120             | 0,521(2) | 56,1                         | 1,114                             |
| 125             | 0,502(3) | 55,7                         | 1,097                             |
| 130             | 0,481(3) | 55,0                         | 1,069                             |
| 132             | 0,474(3) | 54,9                         | 1,065                             |
| 133             | 0,477(2) | 55,3                         | 1,080                             |
| 134             | 0,474(3) | 55,3                         | 1,079                             |
| 135             | 0,466(3) | 54,9                         | 1,063                             |

Fortsetzung Tab. 3.14

| T [K] | $f_G$    | $\Theta_D^{456}$ [K] | $K^{456}$ [ $10^{10}$ N/m <sup>2</sup> ] |
|-------|----------|----------------------|------------------------------------------|
| 135,5 | 0,467(3) | 55,1                 | 1,071                                    |
| 136   | 0,459(4) | 54,6                 | 1,051                                    |
| 137   | 0,457(3) | 54,6                 | 1,051                                    |
| 138   | 0,453(3) | 54,5                 | 1,047                                    |
| 139   | 0,450(4) | 54,5                 | 1,046                                    |
| 140   | 0,448(4) | 54,5                 | 1,046                                    |
| 145   | 0,436(4) | 54,6                 | 1,048                                    |
| 150   | 0,419(4) | 54,3                 | 1,036                                    |
| 155   | 0,405(4) | 54,1                 | 1,028                                    |
| 160   | 0,391(4) | 53,9                 | 1,020                                    |
| 180   | 0,342(4) | 53,4                 | 1,000                                    |
| 200   | 0,292(5) | 52,6                 | 0,966                                    |
| 220   | 0,251(5) | 52,1                 | 0,946                                    |
| 240   | 0,213(5) | 51,4                 | 0,920                                    |
| 260   | 0,176(3) | 50,5                 | 0,887                                    |
| 280   | 0,149(2) | 50,1                 | 0,872                                    |
| 300   | 0,126(2) | 49,7                 | 0,858                                    |

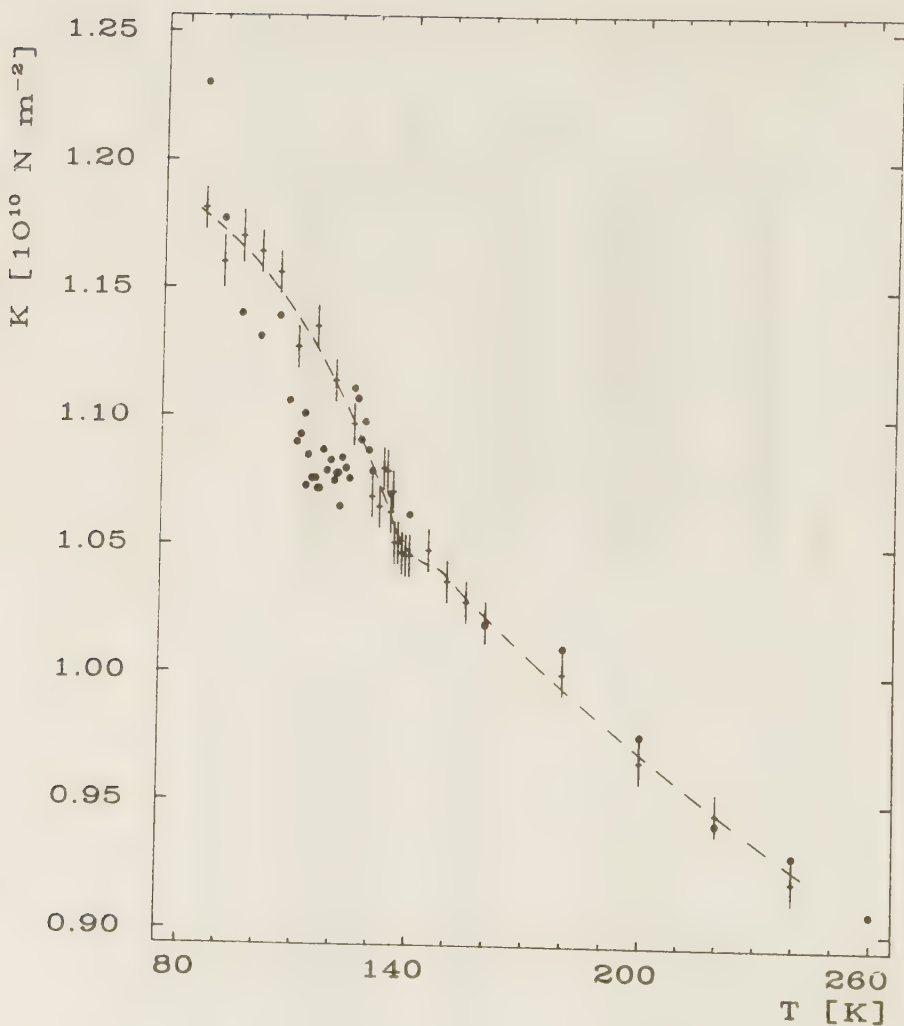


Abb. 3.31: Auftragung der Kompressionsmoduln von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (●) und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  (+) gegen die Temperatur (Die Fehlerbalken des  $K$ -Moduls von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  entsprechen denen des deuterierten Komplexes.)

### 3.3.4.3 Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Enthalpie und der Entropie im Spinübergangsbereich von $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$

Analog zu dem in Kap. 3.2.4 geschilderten Vorgehen wurde auch bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  die spezifische Wärme gemessen und ausgewertet. Die Abb. 3.32 zeigt die gemessenen  $C_p$ -Werte als Funktion der Temperatur. Das Maximum der  $C_p$ -Kurve, das etwa dem Wendepunkt der Spinübergangskurve entsprechen sollte, ist um ca. 3 K zu höherer Temperatur verschoben, vermutlich infolge einer Differenz in den Temperatureichungen der verwendeten Meßgeräte. Beim Vergleich der berechneten Enthalpie- und Entropiewerte mit dem Verlauf des Spinübergangs (s.u.) wurde diese Verschiebung berücksichtigt.

Durch schrittweise Integration der  $C_p(T)$ -Kurve wurden die Enthalpie- und Entropieänderungen als Funktion der Temperatur bestimmt. Auch bei dieser Verbindung wurde der Beitrag, der lediglich der Aufheizung des Gitters dient, subtrahiert (siehe auch Gl. 3.53):

$$C_p^{\text{eff}}(T) = C_p^{\text{exp}}(T) - C_p^{\text{lat}}(T)$$

Im Gegensatz zum Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  kann aber im hier vorliegenden Fall die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von HS- bzw. LS-Zustand nicht vernachlässigt werden, da sich der Spinübergang über einen wesentlich größeren Temperaturbereich hinzieht. Dieses Problem wird am Ver-



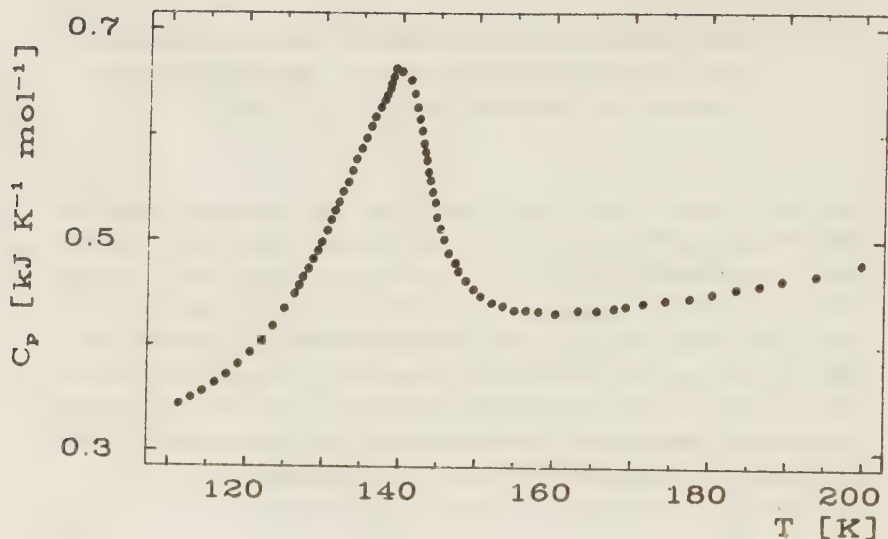


Abb. 3.32: Verlauf der spezifischen Wärme  $C_p$  von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  als Funktion der Temperatur im Spinübergangsbereich

Lauf der experimentellen  $C_p$ -Werte im Hochtemperaturbereich erkennbar: Obwohl der HS-Anteil zwischen 170 und 200 K fast konstant bleibt, steigt  $C_p$  kontinuierlich an. Ein in  $\gamma_{\text{HS}}$  linearer Ansatz für  $C_p^{\text{lat}}$  gemäß Gl. 3.52 kann ein solches Verhalten nicht über den gesamten Spinübergangsbereich hinweg konsistent beschreiben. Besser wäre die gleichzeitige Berücksichtigung von unterschiedlichen  $C_p$ -Werten für HS- und LS-Zustand und ihrer jeweiligen Temperaturabhängigkeit. Es stehen jedoch nicht genügend Meßwerte zur Verfügung, um eine entsprechende Funktion zu parametrisieren.

Aus diesem Grund wurde für  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ein empirischer Ansatz gewählt, bei dem lediglich eine lineare Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wird. Mit der Funktion

$$C_p^{\text{lat}}(T) = 0,12 + 1,55 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (3.63)$$

ist eine gute Anpassung an die Ausläufer der  $C_p(T)$ -Kurve im Hoch- wie auch im Tieftemperaturbereich möglich. Dabei wird der in Gl. 3.52 explizit berücksichtigte Einfluß der für HS- und LS-Zustand unterschiedlichen  $C_p$ -Werte sowie ihrer vom HS-Anteil des Gitters abhängigen Beiträge zu  $C_p^{\text{lat}}$  nur gemittelt erfaßt.

Die nach den Gl.n. 3.54 und 3.55 berechneten Effektivwerte  $\Delta H_{\text{eff}}$  und  $\Delta S_{\text{eff}}$  sind in der Tab. 3.15 zusammengestellt. Die Abb. 3.33a bzw. b zeigen  $\Delta H_{\text{eff}}$  bzw.  $\Delta S_{\text{eff}}$  als Funktion der Temperatur, die Abb. 3.34a bzw. b als Funktion des HS-Anteils.

Aus den Auftragungen geht hervor, daß Enthalpie- und Entropieänderungen nach Abzug des Gitteranteils in recht guter Näherung linear vom HS-Anteil abhängen. Eine ähnliche Feststellung war auch für  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  getroffen worden (siehe Kap. 3.2.4), doch waren dort auch deutliche Abweichungen von der Linearität aufgetreten:

Innerhalb des Plateaus im Spinübergang wurden etwas geringere Enthalpie- und Entropieänderungen pro Änderung des

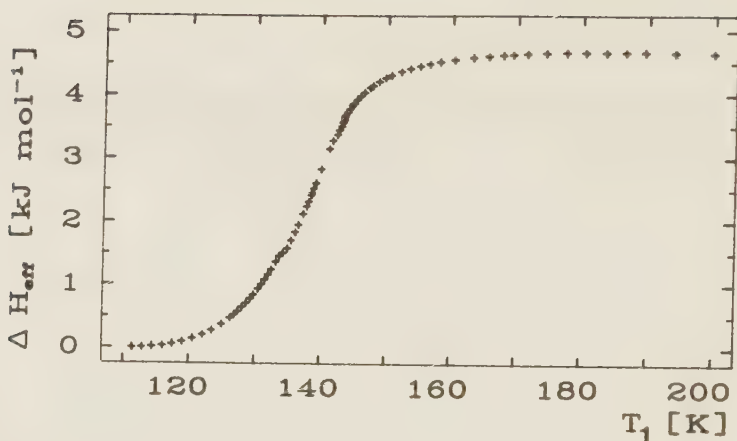


Abb. 3.33a: Enthalpieänderung [ $H(T_1) - H(T_0)$ ] im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$ ,  $T_0 = 111,4 \text{ K}$ , nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Enthalpieänderung) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ , aufgetragen gegen die Temperatur  $T_1$ .

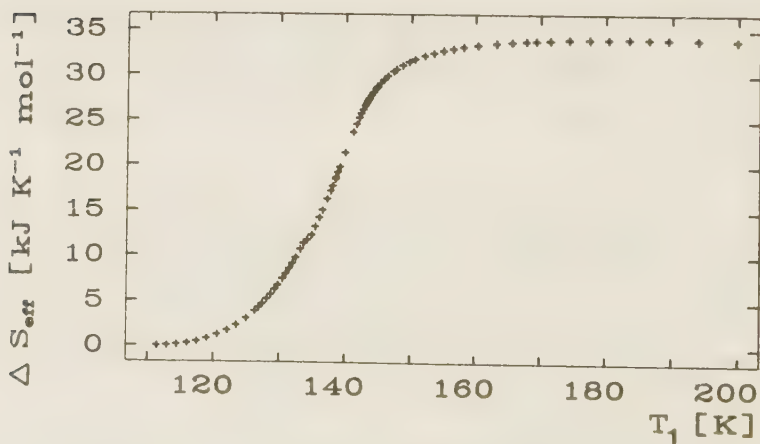


Abb. 3.33b: Entropieänderung [ $S(T_1) - S(T_0)$ ] im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$ ,  $T_0 = 111,4 \text{ K}$ , nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Entropieänderung) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ , aufgetragen gegen die Temperatur  $T_1$ .

HS-Anteils gefunden als außerhalb dieses Bereichs. Wegen der unterschiedlichen Auswerteverfahren sind die beim nichtdeutierten bzw. deutierten Komplex erhaltenen Ergebnisse nur bedingt miteinander vergleichbar. Es kann jedoch abgeschätzt werden, daß bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  die explizite Berücksichtigung unterschiedlicher  $C_p$ -Werte für HS- und LS-Zustand gemäß Gl. 3.52 zu einer S-förmigen Verbiegung der Kurven von  $\Delta H_{\text{eff}}(\gamma_{\text{HS}})$  und  $\Delta S_{\text{eff}}(\gamma_{\text{HS}})$  führen würde, die bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  nicht beobachtet wird. Damit würden auch gleichartige Auswertungen für den deutierten und den nichtdeutierten Komplex zu qualitativ unterschiedlichen Resultaten führen.

Der unterschiedliche Verlauf der Spinübergänge beider Systeme spiegelt sich demnach auch in der Abhängigkeit der Enthalpie- und Entropieänderungen vom HS-Anteil wider.

Extrapoliert man  $\Delta H_{\text{eff}}$  und  $\Delta S_{\text{eff}}$  auf 100 % Spinumwandlung, erhält man für den Unterschied zwischen HS- und LS-Zustand

$$\Delta H \approx 6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S \approx 44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Ähnlich wie bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  können auch diese Zahlen nur als grobe Schätzwerte angesehen werden.

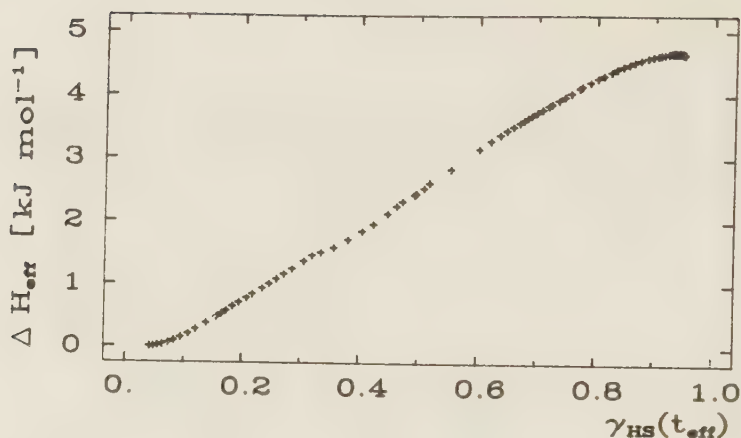


Abb. 3.34a: Enthalpieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$ ,  $T_0 = 111,4$  K, nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Enthalpieänderung) bei  $[Fe(2-pic-ND_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$ , aufgetragen gegen den dickenkorrigierten HS-Anteil  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  bei der Temperatur  $T_1$ .

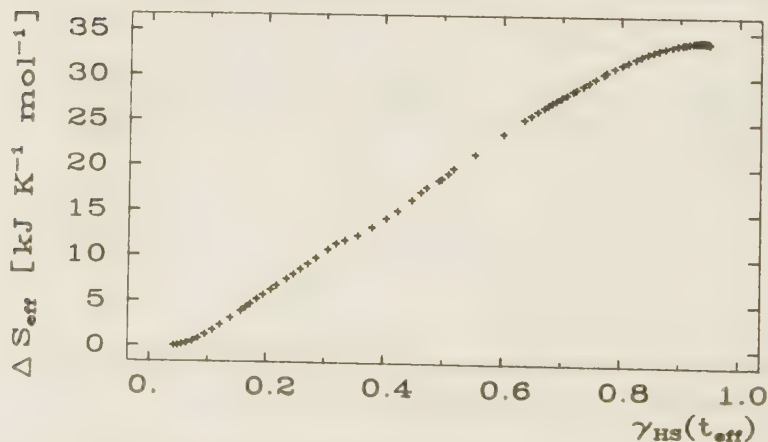


Abb. 3.34b: Entropieänderung  $[H(T_1) - H(T_0)]$  im Temperaturintervall  $(T_1 - T_0)$ ,  $T_0 = 111,4$  K, nach Abzug des Gitteranteils ("effektive" Entropieänderung) bei  $[Fe(2-pic-ND_2)_3]Cl_2 \cdot EtOD$ , aufgetragen gegen den dickenkorrigierten HS-Anteil  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  bei der Temperatur  $T_1$ .

### 3.3.4.4 Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter im Spinübergangsbereich von $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$

In der Tab. 3.16 sind die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessung an  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  zusammengestellt. Die Abb. 3.35 zeigt einen Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Elementarzellenvolumina von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ .

Es ist offensichtlich, daß der Verlauf der Elementarzellenvolumina in beiden Fällen dem Spinübergangsverhalten der jeweiligen Verbindung entspricht. Der Stufenstruktur im Fall der Ausgangsverbindung steht der glatte und zu höherer Temperatur verschobene Übergang des deuterierten Komplexes gegenüber.

Tab. 3.16: Gitterparameter von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$

| T[K]  | V[Å <sup>3</sup> ] | a[Å]  | b[Å]  | c[Å]  | β[grad] |
|-------|--------------------|-------|-------|-------|---------|
| 294,0 | 2480,5             | 10,92 | 22,01 | 11,56 | 116,8   |
| 266,5 | 2469,0             | 10,94 | 21,96 | 11,54 | 117,0   |
| 257,5 | 2464,0             | 10,93 | 21,96 | 11,52 | 117,0   |
| 237,0 | 2451,1             | 10,92 | 21,94 | 11,50 | 117,2   |
| 220,0 | 2443,0             | 10,93 | 21,92 | 11,49 | 117,4   |
| 195,0 | 2431,3             | 10,94 | 21,90 | 11,46 | 117,6   |
| 182,0 | 2416,2             | 10,92 | 21,83 | 11,45 | 117,7   |
| 171,0 | 2418,0             | 10,93 | 21,86 | 11,43 | 117,7   |
| 164,0 | 2412,8             | 10,92 | 21,85 | 11,42 | 117,7   |
| 156,0 | 2407,2             | 10,91 | 21,84 | 11,41 | 117,7   |
| 148,0 | 2396,7             | 10,89 | 21,78 | 11,41 | 117,6   |
| 142,0 | 2367,3             | 10,86 | 21,72 | 11,40 | 117,4   |
| 136,0 | 2375,7             | 10,82 | 21,69 | 11,38 | 117,3   |
| 133,0 | 2364,7             | 10,79 | 21,65 | 11,37 | 117,1   |
| 126,5 | 2359,2             | 10,78 | 21,62 | 11,36 | 117,0   |
| 124,0 | 2350,7             | 10,76 | 21,59 | 11,35 | 117,0   |
| 122,0 | 2358,8             | 10,75 | 21,60 | 11,37 | 116,7   |
| 119,2 | 2350,2             | 10,74 | 21,57 | 11,36 | 116,7   |
| 115,2 | 2351,6             | 10,74 | 21,57 | 11,36 | 116,7   |

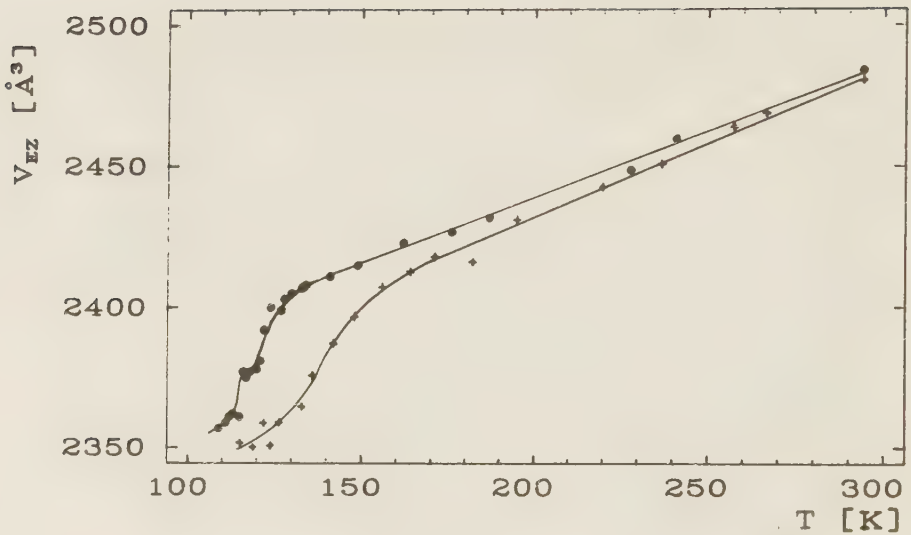


Abb. 3.35: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Elementarzellenvolumina von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (●) und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  (+)

Meißner /MEI 84/ hat mit einer Regressionsrechnung den Ausdruck

$$V(T) = V_{\text{LS}} + \gamma_{\text{HS}}(T + \Delta T) \cdot (V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}}) + c(T + \Delta T) \quad (3.64)$$

an die kristallographischen Meßwerte angepaßt.  $V(T)$  ist das Elementarzellenvolumen bei der Temperatur  $T$ ,  $V_{\text{HS}}$  bzw.  $V_{\text{LS}}$  das Elementarzellenvolumen des reinen HS- bzw. LS-Zustands bei 0 K und  $c$  die thermische Ausdehnungskonstante. Die HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}$  wurden den Mössbauer-Messungen entnommen. Durch  $\Delta T$  wird einer Temperaturdifferenz zwischen den verwendeten Meßgeräten Rechnung getragen.

Bei beiden Verbindungen war mit diesem in  $\gamma_{\text{HS}}$  linearen Ansatz eine gute Anpassung möglich. Während die thermischen Ausdehnungskonstanten für die nichtdeuterierte bzw. deuterierte Verbindung im Rahmen des Meßfehlers keinen Unterschied

aufweisen, fand Meißner für ( $V_{HS} - V_{LS}$ ) bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3\text{Cl}_2 * \text{EtOD}]$  einen signifikant kleineren Wert ( $49 \text{ \AA}^3$  gegenüber  $57 \text{ \AA}^3$ ). Die Deuterierung der  $\text{NH}_2$ - und der OH-Gruppen führt somit zu einer geringfügigen, aber dennoch meßbaren Verringerung der Volumendifferenz zwischen HS- und LS-Zustand. Ohne eine sorgfältige Analyse der Hoch- bzw. Tieftemperaturstruktur des Kristalls ist eine Aussage über die atomaren Abstandsänderungen, die zu diesem Effekt führen, nicht möglich. Im folgenden sollen aber einige denkbare Ursachen diskutiert werden.

Eine generell zu erwartende Änderung beim Einbau eines schwereren Isotops besteht in der Verringerung des molaren Volumens aufgrund der anharmonischen Bindungspotentiale. Die verringerte Schwingungsfrequenz des schwereren Isotops führt zu einem kleineren Erwartungswert der Bindungslänge. Die dadurch bewirkten Einflüsse auf Phasenumwandlungen sollten mit denen einer Druckerhöhung vergleichbar sein /UBB 57/. Es wäre somit denkbar, daß die ausgeprägte Verschiebung des Spinübergangs von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3\text{Cl}_2 * \text{EtOD}]$  gegenüber dem der nichtdeuterierten Ausgangsverbindung auf einen solchen "inneren" Druck zurückzuführen ist.

Nimmt man deshalb an, daß die gemessene Verringerung des Elementarzellenvolumens von ca. 0,2 % beim Übergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 * \text{EtOH}]$  zu  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3\text{Cl}_2 * \text{EtOD}]$  ohne Isotopensubstitution lediglich durch eine Erhöhung des äußeren Drucks erreicht werden sollte, so wären dazu bei einem Kompressionsmodul von etwa  $10^{10} \text{ N/m}^2$  rund 200 bar nötig. Meißner hat in der Tat durch Anwendung hydrostatischen Drucks in dieser Größenordnung Hochtemperaturverschiebungen von Spinübergängen im hier geforderten Ausmaß erreicht /MEI 84/.



Daß diese Überlegung dennoch nicht stichhaltig ist, zeigt der Vergleich mit dem Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . In diesem Komplex ist der relative Deuterierungsgrad ebenso hoch wie im  $\text{ND}_2/\text{EtOD}$ -System. Der Spinübergang wird dennoch nur geringfügig verschoben (siehe Kap. 3.3.2). Im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wird durch die Deuterierung der HS-Zustand sogar begünstigt (siehe Kap. 3.3.3).

Im Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  müssen deshalb andere Einflüsse maßgebend sein. Das Augenmerk ist hier insbesondere auf den Isotopeneffekt bei Wasserstoffbrücken zu richten.

Es ist bekannt /HAM 68/, daß der H/D-Austausch bei Wasserstoffbrücken Längenänderungen bis zu  $0,07 \text{ \AA}$  bewirken kann. Ausmaß und Vorzeichen der Änderung hängen dabei stark von den jeweiligen molekularen Gegebenheiten ab. Im allgemeinen führt der Einbau von Deuterium jedoch zu einer Verlängerung der Brücke. Theoretische Studien /SIN 69/ haben gezeigt, daß der H/D-Austausch bei Wasserstoffbrückenpotentialen mit einem einzigen symmetrischen Minimum zu einer Kontraktion führt. Die wesentlich häufigeren symmetrischen wie auch asymmetrischen Doppelminimumpotentiale bewirken dagegen beim Einbau von Deuterium eine Bindungsexpansion. Im hier untersuchten Komplex sind alle Wasserstoffbrücken länger als  $3 \text{ \AA}$  /MIK 80/ und weisen deshalb sehr wahrscheinlich Doppelminimumpotentiale auf /KOL 72/. Somit sollte nach der Theorie beim H/D-Austausch eine Bindungsexpansion erfolgen. Der erwähnten theoretischen Untersuchung liegen jedoch vereinfachende Annahmen zugrunde, die im hier interessierenden Fall nicht zutreffen müssen. Insbesondere ist zu bedenken, daß  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ein kompliziertes Netzwerk verzweigter Wasserstoffbrücken aufweist, in dem darüberhinaus noch zwei unterschiedliche Arten von

Brücken (N-H---Cl und Cl---H-O) miteinander gekoppelt sind. So ist es z.B. durchaus denkbar, daß die Expansion der einen Brücke mit einer Kontraktion der anderen gekoppelt ist. Die daraus resultierende Änderung des Elementarzellenvolumens ist auf der Basis der bisher vorliegenden Daten nicht abschätzbar.

Eine weitere Eigenschaft von Wasserstoffbrückenbindungen könnte von entscheidender Bedeutung sowohl für die hier beobachteten Änderungen der Elementarzellenvolumina als auch für den Mechanismus des Spinübergangs sein:

In zahlreichen Untersuchungen wurde mit quantenmechanischen Rechenverfahren die Ladungsverschiebung in Wasserstoffbrückensystemen bestimmt (siehe /KOL 72/ und darin zitierte Literatur). Dabei zeigte sich generell, daß in einer Brücke vom Typ A-H---B die Polarisierung der A-H-Bindung deutlich zunimmt, d.h. das elektronegative Atom A gewinnt zusätzliche Elektronen. Die Rechnungen zeigen ferner, daß sich diese Polarisierung über mehrere Bindungen erstreckt. Bei Molekülen, die gleichzeitig Wasserstoffdonor- und Wasserstoffakzeptoreigenschaften besitzen, führt dies zu einer kooperativen Verstärkung der gebildeten Wasserstoffbrücken /HOF 82/.

Im Fall der hier betrachteten Komplexe folgt aus den zitierten Untersuchungen ein Anstieg der Elektronendichte und damit der  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Amin-Stickstoffs als Folge der Wasserstoffbrücken zum Chlorid-Ion. Dies muß in der Konsequenz - verglichen mit einem Kristall ohne Wasserstoffbrücken - zu einer Verkürzung der Metall-Ligand-Bindungen und zur Stabilisierung des LS- bzw. Destabilisierung des HS-Zustands führen. Auf diesen Sachverhalt wurde bereits früher gelegentlich in der Literatur hingewiesen (siehe z. B. /SAM 76/GRE 78/).

Bislang wurde jedoch nicht berücksichtigt, daß möglicherweise auch der Deuterierungseffekt beim Spinübergang des  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  auf dieser Grundlage verstanden werden kann:

Gemäß dem oben Gesagten ist durch die Deuterierung mit Längenänderungen der Wasserstoffbrückenbindungen sowie Ladungsänderungen an den Liganden zu rechnen, die entsprechende Verschiebungen des Spinübergangs hervorrufen müssen.

Da zu erwarten ist, daß die daraus resultierenden Einflüsse auf die Metall-Ligand-Bindungslänge vom Spinzustand des Komplexes abhängen, könnte hiermit die von Meißner /MEI 84/ gefundene Verringerung von  $(V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}})$  im  $\text{ND}_2/\text{EtOD}$ -System erklärt werden.

Über diesen Effekt hinaus verdienen auch die oben erwähnten kooperativen Effekte in gekoppelten Wasserstoffbrückensystemen besondere Beachtung. Sie könnten in den hier untersuchten Komplexen, die ein zweidimensionales Brückennetzwerk besitzen, zu kurzreichweitigen Wechselwirkungen führen, die in dieser Form bislang in keinem Modell berücksichtigt werden.

### 3.3.5 Diskussion der Ferninfrarotspektren von $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ und seiner isotopen-substituierten Derivate

In den Abbildungen 3.36a - d sind die Raumtemperaturspektren der Komplexe  $[\text{FeL}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  mit  $\text{L} = \text{2-pic-}^{15}\text{N}$  (a)  $\text{2-pic-pyD}_3$  (b),  $\text{2-pic-CD}_2$  (c) und  $\text{2-pic-ND}_2$  (d) mit  $\text{Sol} = \text{EtOH}$  bzw.  $\text{EtOD}$  zusammengestellt. Der gemessene Frequenzbereich erstreckt sich von  $100$  bis  $700 \text{ cm}^{-1}$ . In jeder Abbildung ist unter dem Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung das des Ausgangskomplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  dargestellt. Die Pfeile geben die Lagen verschobener Linien im Spektrum der substituierten Verbindung an.

Die Tabelle 3.17 enthält die Zusammenstellung der gemessenen Linienlagen sowie die daraus berechneten Frequenzdifferenzen zwischen dem Stammkomplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und dem jeweiligen isotopensubstituierten Komplex.

Ein Überblick über die Spektren und die in der Tabelle 3.17 angegebenen Frequenzdifferenzen läßt folgenden Trend erkennen:

Das Spektrum des  $^{15}\text{N}$ -Derivates ist dem der Ausgangsverbindung am ähnlichsten. Die Deuterierung des Pyridinrings führt zu größeren Veränderungen, die sich besonders im Bereich zwischen  $400$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$  auswirken. Die Einführung einer  $\text{CD}_2$ -Gruppe ergibt mäßig starke Verschiebungen im gesamten Frequenzbereich. Ähnliches gilt für die Deuterierung der Aminogruppe des Liganden und der OH-Gruppe des Ethanol. Allerdings sind die Verschiebungen in diesem Fall größer als bei der  $\text{CD}_2$ -Gruppe.

Es zeigt sich somit, daß Massenänderungen in einzelnen Gruppen des Liganden Auswirkungen auf nahezu alle Schwingungsbanden im FIR-Bereich haben.

Tab. 3.17 :

Tabelle der im Ferninfrarot-Bereich gemessenen Schwingungsfrequenzen des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und seiner isotopensubstituierten Derivate. In der mit  $\Delta$  überschriebenen Spalte ist jeweils die Schwingungsdifferenz zum Ausgangskomplex (Ligand = 2-pic) angegeben. Alle Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Das Zeichen ? hinter einer Frequenzangabe bedeutet, daß die Zuordnung unsicher ist.

| Ligand: 2-pic | 2-pic-N <sup>15</sup> | $\Delta$ | 2-pic-pyD <sub>3</sub> | $\Delta$ | 2-pic-CD <sub>2</sub> | $\Delta$ | 2-pic-ND <sub>2</sub> | $\Delta$ |
|---------------|-----------------------|----------|------------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| /             | /                     | /        | 108                    | /        | /                     | /        | /                     | /        |
| 122           | 122                   | 0        | 121                    | -1       | 122                   | 0        | 121                   | -1       |
| 152           | 153                   | 1        | 151                    | -1       | 150                   | -2       | 150                   | -2       |
| 177           | 177                   | 0        | 176                    | -1       | 173                   | -4       | 175                   | -2       |
| 207           | 204                   | -3       | 204                    | -3       | 206                   | -1       | 193                   | -14      |
| 219           | 217                   | -2       | 213                    | -6       | /                     | /        | 212                   | -7       |
| 243           | 243                   | 0        | 243                    | 0        | 238                   | -5       | 236                   | -7       |
| 266           | 265                   | -1       | 262                    | -4       | 262                   | -4       | 259                   | -7       |
| 354           | 348                   | -6       | 351                    | -3       | 346                   | -8       | 339                   | -15      |
| 373           | 368                   | -5       | 374                    | 1        | 366                   | -7       | 355                   | -18      |
| 414           | 414                   | 0        | 382                    | -32      | 408                   | -6       | 400                   | -14      |
| 418           | 418                   | 0        | 387                    | -31      | 413                   | -5       | 411                   | -7       |
| 433           | 432                   | -1       | 420                    | -13      | 426                   | -7       | 416                   | -17      |
| 439           | 436                   | -3       | 426                    | -13      | /                     | /        | 451 ?                 | 12 ?     |
| 481           | 481                   | 0        | 463                    | -18      | 467                   | -14      | 478                   | -3       |
| /             | /                     | /        | /                      | /        | /                     | /        | 495                   | /        |
| /             | /                     | /        | /                      | /        | /                     | /        | 507                   | /        |
| 586           | 586                   | 0        | 577                    | -9       | 577                   | -9       | 605 ?                 | 19 ?     |
| 602           | 601                   | -1       | 601                    | -1       | /                     | /        | 617 ?                 | 15 ?     |
| 640           | 641                   | 1        | 624                    | -16      | 639                   | -1       | 643 ?                 | 3 ?      |
| 644           | 649 ?                 | 5 ?      | /                      | /        | 644                   | 0        | 645                   | 1        |
| 662           | 662                   | 0        | 657                    | -5       | 659                   | -3       | /                     | /        |

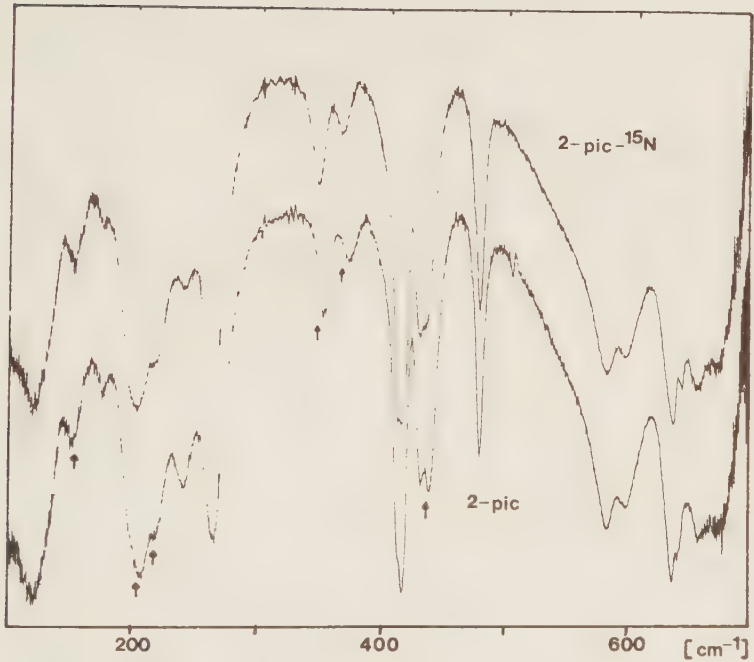


Abb. 3.36a: Raumtemperatur-FIR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Das untere Spektrum ist das FIR-Spektrum des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , das obere das der markierten Verbindung. Die Pfeile geben die Lagen verschobener Linien im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung an.

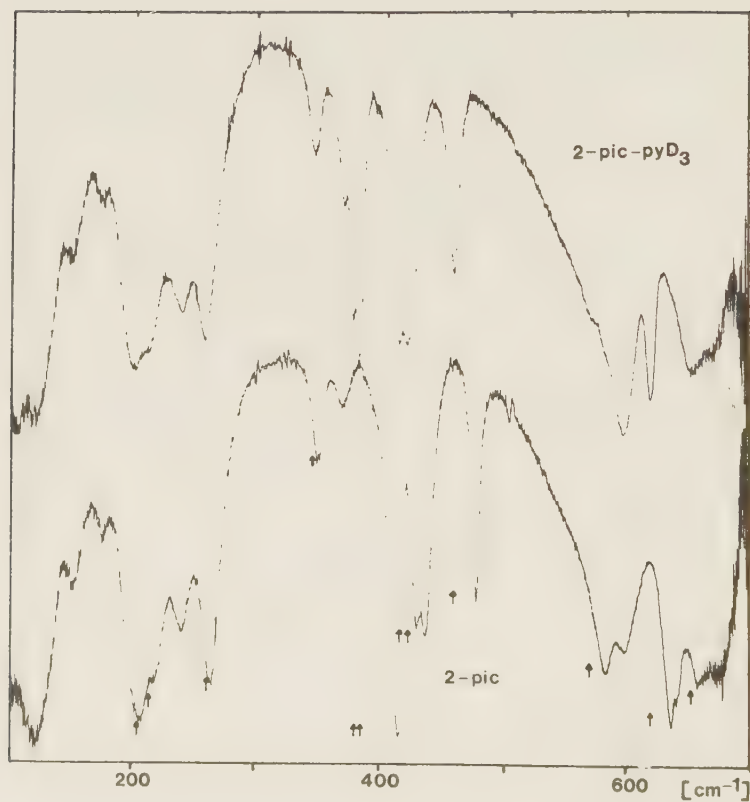


Abb. 3.36b: Raumtemperatur-FIR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-pyD}_3)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Das untere Spektrum ist das FIR-Spektrum des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , das obere das der markierten Verbindung. Die Pfeile geben die Lagen verschobener Linien im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung an.

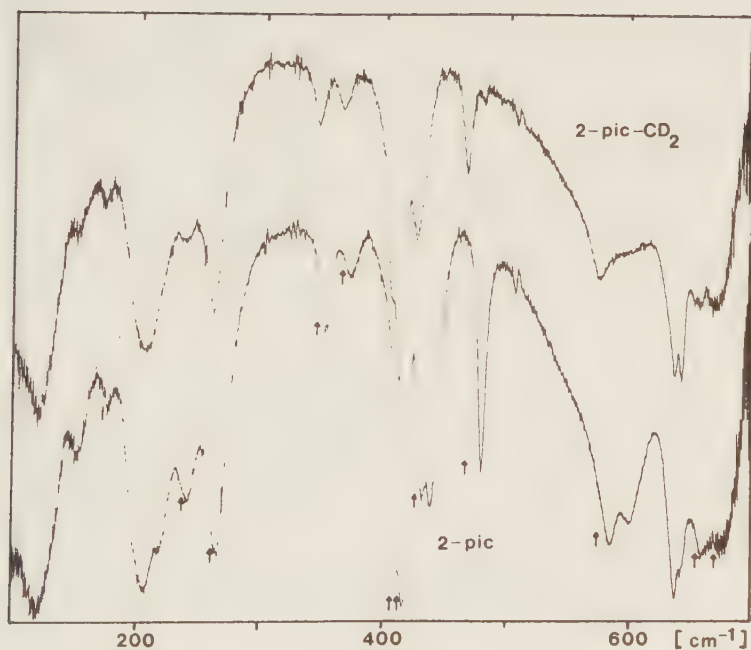


Abb. 3.36c: Raumtemperatur-FIR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-CD}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ . Das untere Spektrum ist das FIR-Spektrum des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , das obere das der markierten Verbindung. Die Pfeile geben die Lagen verschobener Linien im Spektrum der isotopensubstituierten Verbindung an.



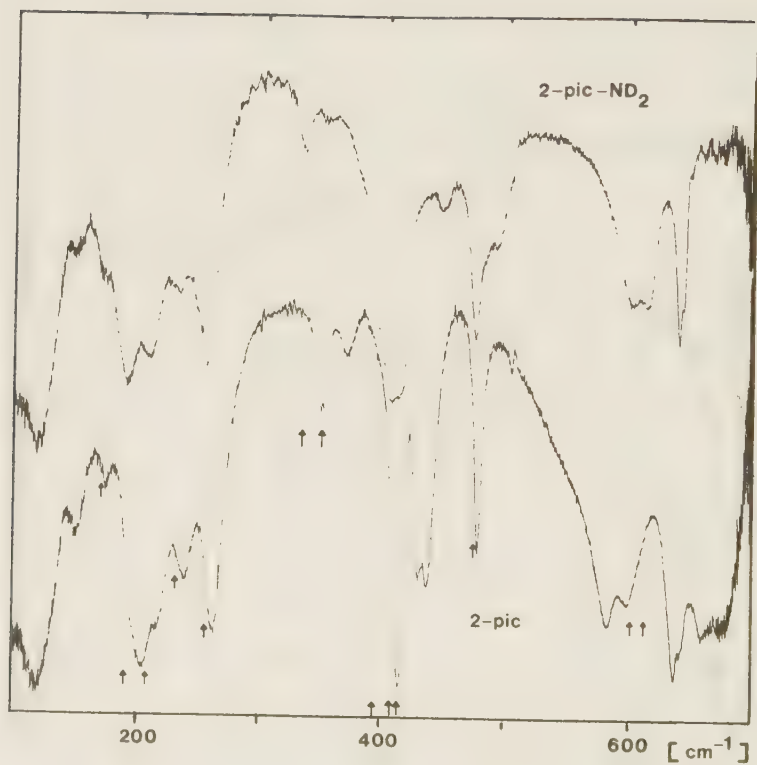


Abb. 3.36d: Raumtemperatur-FIR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ .  
Das untere Spektrum ist das FIR-Spektrum des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ,  
das obere das der markierten Verbindung. Die Pfeile geben die  
Lagen verschobener Linien im Spektrum der isotopensubstituierten  
Verbindung an.



Dieses Ergebnis ist nicht überraschend. In einem Molekül sind die Schwingungen aller Atome grundsätzlich gekoppelt. Liegen allerdings die Frequenzen zweier Schwingungen, von denen jede ganz überwiegend der Bewegung einer einzelnen Atomgruppe zugeordnet werden kann, weit genug auseinander, geht das Ausmaß der Schwingungskopplung zurück. Weiterhin reduziert eine größere Entfernung der Gruppen innerhalb des Moleküls sowie eine große Masse des verbindenden Molekülteils die Kopplung der Gruppenschwingungen. Ein Winkel von  $90^\circ$  zwischen den Bewegungsrichtungen der Gruppen führt ebenfalls zu minimaler Kopplung. In diesen Fällen kann man von charakteristischen Gruppenfrequenzen sprechen /WEI 82/. Eine Massenänderung in einer der Gruppen beeinflusst in diesem Fall die Schwingungen der jeweils anderen Gruppe kaum. Die Analyse der Infrarotspektren isotopensubstituierter Verbindungen ermöglicht auf diese Weise eine zuverlässige Zuordnung von Gruppenfrequenzen (siehe z.B. /ENG 51/RUT 79/).

Bei den hier untersuchten Verbindungen ist die Situation komplizierter. Die isotopensubstituierten Atomgruppen (Pyridin,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ) sind zu einem Liganden verküpft und dadurch im Vergleich z.B. zu reinen oder gemischten Ammin- oder Pyridinkomplexen nicht nur über das Zentralion, sondern auch unmittelbar miteinander gekoppelt. Hieraus resultiert eine deutliche gegenseitige Beeinflussung der Frequenzen bei Isotopensubstitution.

Trotz dieser Komplikationen lassen sich aus den relativen Größen der Isotopeneffekte auch ohne eine detaillierte Normalkoordinatenanalyse zumindestens näherungsweise Zuordnungen treffen: Wird eine Schwingung bei Massenerhöhung einer Gruppe überdurchschnittlich stark verschoben, dominieren in der entsprechenden Normalkoordinate die Bewegungen dieser Gruppe.

Niven und Percy /NIV 77/NIV 80/ wendeten dieses Verfahren auf die FIR-Spektren von Komplexen des Typs  $[M(2\text{-pic})_3](\text{ClO}_4)_2$  mit  $M = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$  und  $\text{Zn(II)}$  an. Die Abhängigkeit der Absorptionsbanden vom Zentralion sowie deren Verschiebung nach Deuterierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe diente den Autoren als Grundlage der Spektreninterpretation. Wenngleich die Perchlorate solvatfrei kristallisieren und sich damit im Hinblick auf das Wasserstoffbrückensystem deutlich von den solvatisierten Chloriden unterscheiden, liefert die zitierte Untersuchung dennoch wertvolle Hinweise für die Analyse der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Isotopenverschiebungen.

Eine zweite Studie über die FIR-Spektren von Metallkomplexen des 2-Picolylamins stammt von Köhler /KÖH 81/, der Komplexe des Typs  $[M(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  mit  $M = \text{Zn(II)}, \text{Co(II)}$  und  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Sol} = \text{EtOH}$  bzw.  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$  untersuchte. In diesem Fall stand allerdings die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensitäten (im Fall des Zn-Komplexes) sowie die Untersuchung von Frequenzverschiebungen in Mischkristallen ( $M = \text{Fe/Co}$ ) im Mittelpunkt. Zusätzliche Hinweise zur Interpretation der Spektren ergaben sich dabei nicht.

Die von Niven und Percy angegebene Bandenzuordnung mit den von Köhler präzisierten Frequenzen ist in der Tabelle 3.18 zusammengefaßt. Die von Köhler gefundenen Frequenzen stimmen sehr gut mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten (s. Tab. 3.17) überein.

Im folgenden werden die gefundenen Isotopenverschiebungen (s. Tab. 3.17) zunächst jeweils getrennt und anschließend im Zusammenhang und im Vergleich mit den Angaben von Niven, Percy und Köhler (Tab. 3.18) diskutiert.

Tab. 3.18: Bandenzuordnung von Niven und Percy /NIV 77/ für FIR-Spektren von  $[M(2\text{-pic})_3]^{2+}$ -Komplexen (entnommen aus /KÖH 81/).

| Linienzuordnung                                            | Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{NH}_2$ -rocking                                     | 587, 682, 692                 |
| Ring-Deformation (py)                                      | 481, 639, 650                 |
| oop-Ringdeformation (py), gekoppelt mit $\nu(\text{M-py})$ | 403 <sup>*</sup> , 414, 418   |
| $\nu(\text{M-NH}_2)$                                       | 373, 433, 440                 |
| $\nu(\text{M-py})$                                         | 207, 222, 243, 265            |
| $\nu(\text{NH}_2\text{-M-NH}_2)$                           | 177                           |

<sup>\*</sup>) sehr intensitätsschwach

Der  $^{15}\text{N}$ -substituierte Komplex weist drei Schwerpunkte der Isotopenverschiebung auf: 207/219  $\text{cm}^{-1}$ , 354/373  $\text{cm}^{-1}$  und 439  $\text{cm}^{-1}$ .

Mit rund 6  $\text{cm}^{-1}$  ist das Bandenpaar 354/373  $\text{cm}^{-1}$  etwa doppelt so stark wie die drei anderen Linien gegenüber dem Spektrum des Ausgangskomplexes verschoben. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß die gefundene Größenordnung der Verschiebung für eine  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Substitution zu erwarten ist /RUT 79/NIV 80/. Die Frequenz der im unmarkierten Komplex bei 644  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Bande scheint nach  $^{15}\text{N}$ -Substitution um 5  $\text{cm}^{-1}$  erhöht zu sein. Nach dem

Satz von Rayleigh kommen aber bei einer Vergrößerung von Massen im schwingenden System keine Frequenzerhöhungen vor. Es ist deshalb zu vermuten, daß die Bande bei  $649\text{ cm}^{-1}$  ( $^{15}\text{N}$ -Komplex) nicht aus der Bande bei  $644\text{ cm}^{-1}$  (Ausgangskomplex) hervorgegangen ist. Eine analoge Feststellung gilt für alle mit "?" versehenen Resonanzfrequenzen in der Tabelle 3.17.

Auffälligste Folge der partiellen Deuterierung des Pyridinrings ist der starke Einfluß auf die Schwingungsfrequenzen zwischen  $400$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  sowie auf die Bande bei  $640\text{ cm}^{-1}$ . Die langwelligen Verschiebungen reichen bis zu  $32\text{ cm}^{-1}$  und übersteigen damit weit den Einfluß der  $^{15}\text{N}$ -Substitution, obwohl die Massenänderung der deuterierten Pyridin-Gruppe prozentual geringer als die der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei  $^{15}\text{N}$ -Einbau ist. Bei den betreffenden Schwingungen muß es sich deshalb um Innerligandschwingungen handeln.

Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß bei deuterierten Pyridinliganden Verschiebungen von etwa  $20 - 40\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, wenn die betreffende Absorption im wesentlichen von Ringschwingungen des Pyridins bestimmt wird /RUT 79/ENG 77/. Geringere Verschiebungen von  $3$  bis  $9\text{ cm}^{-1}$  treten bei  $204$ ,  $213$ ,  $262$ ,  $351$ ,  $577$  und  $657\text{ cm}^{-1}$  auf. Hierbei kann es sich um Beimischungen von Ringschwingungen oder im Fall der niederfrequenten Banden um Metall-Pyridin-Valenzschwingungen handeln, für die in der Literatur Verschiebungen dieser Größe angegeben werden /ENG 77/.

Der  $\text{CH}_2/\text{CD}_2$ -Austausch wirkt sich in einer Frequenzerniedrigung nahezu aller Banden um durchschnittlich  $5\text{ cm}^{-1}$  aus. Lediglich die Absorptionen bei  $122$  und bei  $644\text{ cm}^{-1}$  bleiben unverschoben. Die Bande bei  $481\text{ cm}^{-1}$  fällt durch ihre

relativ starke Verschiebung von  $14\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Beobachtungen zeigen, daß die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in besonderem Maße die Schwingungen von Pyridinring und Aminogruppe koppelt. Änderungen ihrer Masse wirken sich deshalb - wie bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert - auf fast alle Schwingungen des Liganden bzw. des Komplexes aus. Weitergehende Aussagen sind ohne eine Normalkoordinatenanalyse nicht möglich.

Die Deuterierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe verschiebt ausnahmslos alle Banden, wobei einige allerdings durch relativ starke Frequenzerniedrigungen von  $14$  bis  $18\text{ cm}^{-1}$  hervortreten ( $207$ ,  $354$ ,  $373$ ,  $414$  und  $433\text{ cm}^{-1}$ ). In anderen Fällen scheint eine Frequenzerhöhung vorzuliegen, doch sind hier Zweifel bezüglich der Zuordnung angebracht (s.o.). Es ist wahrscheinlicher, daß es sich hier um höherfrequente Banden handelt, die durch Deuterierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe stark zu kleineren Wellenzahlen verschoben worden sind. Dies könnte z. B. für die  $\text{NH}_2$ -Rocking-Schwingungen gelten, für die eine ausgeprägte Abhängigkeit vom H/D-Austausch zu erwarten ist. Niven und Percy /NIV 77/ fanden bei den  $[\text{M}(\text{2-pic})_3](\text{ClO}_4)_2$ -Komplexen für die Banden bei  $650$  bzw.  $590\text{ cm}^{-1}$  Deuteriumverschiebungen von  $42$  bzw.  $94\text{ cm}^{-1}$ . Möglicherweise ist dies bei den hier untersuchten Komplexen der Anlaß für die nach Deuterierung neu auftretenden Banden bei  $495$  und  $507\text{ cm}^{-1}$ .

Abschließend sollen die in Tab. 3.17 aufgeführten Bandenzuordnungen von Niven und Percy unter Berücksichtigung der Daten von Tab. 3.16 diskutiert werden.

Die Zuordnung der Bande bei  $587\text{ cm}^{-1}$  zur  $\text{NH}_2$ -Rocking-Schwingung scheint wegen der fehlenden Abhängigkeit von der  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Substitution problematisch. Dagegen besteht eine deutliche Abhängigkeit von Massenveränderungen im Pyridinring bzw. in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, so daß hier zumindest ein starker Anteil entsprechender Schwingungen vorliegen muß.

Die Bande bei  $640\text{ cm}^{-1}$  wird lediglich durch Änderungen im Pyridin-Ring merklich verschoben. Ihre Zuordnung zu einer Ring-Deformationsschwingung erscheint gerechtfertigt. Ähnliches gilt für die Bande bei  $481\text{ cm}^{-1}$ , doch liegt hier auch ein spürbarer Einfluß der  $\text{CH}_2$ -Gruppe vor.

Die fehlende  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Verschiebung sowie die sehr ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber der Pyridindeuterierung spricht eindeutig für eine Ringdeformationsschwingung als Ursache der Absorptionen bei  $414$  und  $418\text{ cm}^{-1}$ . Unklar bleibt dabei allerdings die relativ große Verschiebung bei Deuterierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe ( $-14$  bzw.  $-7\text{ cm}^{-1}$ ). Die von Niven und Percy vermutete Kopplung mit einer Metall-Pyridin-Valenzschwingung könnte durch Isotopenaustausch am Zentralion überprüft werden.

Die Bande bei  $373\text{ cm}^{-1}$  sowie die in Tab. 3.18 nicht erwähnte Absorption bei  $354\text{ cm}^{-1}$  sind klar den Metall- $\text{NH}_2$ -Schwingungen zuzuordnen. Sie werden durch  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Substitution sehr deutlich verschoben und reagieren auch empfindlich auf die Deuterierung der Aminogruppe. Daneben besteht aber auch eine merkliche Kopplung mit Pyridin- und  $\text{CH}_2$ -Schwingungen.

Während die Zuordnung der Bande bei  $266\text{ cm}^{-1}$  zu einer Metall-Pyridin-Schwingung wegen ihrer schwachen Abhängigkeit von der  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Substitution vertretbar erscheint, liegt bei den Absorptionen bei  $207$  und  $219\text{ cm}^{-1}$  eine starke Kopplung von Metall- $\text{NH}_2$ - und Metall-Pyridin-Schwingungen vor, so daß es angemessener ist, hier von "Chelat"-Schwingungen zu sprechen. Die Bande bei  $243\text{ cm}^{-1}$  wird lediglich durch die Deuterierung von  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{NH}_2$ -Gruppe beeinflusst und ist somit sicher keine Metall-Pyridin-Schwingung.



Bei den Frequenzen unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  sind klare Zuordnungen kaum noch zu treffen, da die Effekte der Isotopensubstitution durch die Schwingungskopplung verschmiert sind. Auf jeden Fall dürfte aber die Zuordnung der Bande bei  $177\text{ cm}^{-1}$  zu einer  $\text{NH}_2$ -Metall- $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung fehlerhaft sein.

Insgesamt zeigt sich, daß die FIR-Spektren der untersuchten Verbindungen komplex und ohne genaue mathematische Analyse auch bei Zuhilfenahme von Isotopenmarkierungen nur angenähert interpretierbar sind.

Nach den bisher vorliegenden Messungen unterscheidet sich das FIR-Spektrum des LS-Zustands von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  stark von dem des HS-Zustands /KÜH 82/. Aufgrund der Verkürzung und Verstärkung der Metall-Ligand-Bindungen ist dies auch zu erwarten /TAK 72/. Mit der Änderung der Geometrie und der Kraftkonstanten im Komplex ändert sich auch die Kopplung der Gruppenschwingungen, die entscheidend sowohl deren Frequenzen als auch den jeweiligen Isotopeneinfluß bestimmt. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß die beobachtbaren Schwingungen des LS-Komplexes lediglich durch ihre Isotopenverschiebung den entsprechenden Schwingungen des HS-Komplexes zugeordnet werden können. Eine solche Zuordnung ist aber die Voraussetzung, um Verschiebungen der Spinübergangstemperatur nach Isotopensubstitution aufgrund von Frequenzänderungen quantitativ erklären zu können.

Eine Normalkoordinatenanalyse ist deshalb unabdingbar, um aus FIR-Spektren Informationen zum besseren Verständnis des Spinübergangs der jeweiligen Verbindung abzuleiten.

### 3.4 Ergebnisse der Untersuchung des Spinübergangs in metallverdünnten Systemen vom Typ $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{L}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$

Die Untersuchung verdünnter Spinübergangssysteme liefert Hinweise zur relativen Bedeutung von intra- und intermolekularen Beiträgen zum Spinwechsel. Bei starker Verdünnung dominieren die intramolekularen Effekte sowie die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Wirtsgitter.

Bereits von Steinhäuser waren Mischkristalle des Typs  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  im stark verdünnten Bereich mit  $0,0009 < x < 0,15$  Mössbauer-spektroskopisch untersucht worden /GÜT 78/. Zum Zeitpunkt seiner Untersuchung waren jedoch weder die Präparationseinflüsse auf den Spinübergang noch die Details des Spinwechselverhaltens von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bekannt. Ferner führte Steinhäuser bei seinen Mössbauer-Daten keine Dickenkorrekturen durch. Da auch die Genauigkeit der Bestimmung der HS-Anteile bei seinen Messungen um etwa einen Faktor 10 geringer als bei den in der vorliegenden Arbeit angegebenen Daten ist, war eine erneute Messung stark verdünnter Systeme sinnvoll.

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Messungen zweier zinkverdünnter Systeme,  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  mit  $x = 0,009$  bzw.  $x = 0,042$ , diskutiert. Dabei wird insbesondere die Temperaturabhängigkeit von Quadrupolaufspaltungen und Kompressibilität mit den Daten des unverdünnten Systems verglichen. Ferner wird die Kinetik der Spinumwandlung bei tiefen Temperaturen untersucht. Anschließend wird diskutiert, ob sich aus den Spinübergangskurven verdünnter Systeme Rückschlüsse auf die Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ziehen lassen.

Die Untersuchung der Komplexe  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ( $x = 0,029$ ) und  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,022$ ) dient der Klärung der Frage, wie die in den reinen Systemen beobachteten Isotopenverschiebungen der Spinübergangstemperatur auf Metallverdünnung reagieren.

3.4.1  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$   
( $x = 0,009$  bzw.  $0,042$ )

Beide Komplexe wurden als feinkristallines Pulver im Temperaturbereich zwischen 4,2 und 300 K Mössbauer-spektroskopisch untersucht. Aus den Resonanzflächen wurden die dickenkorrigierten HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  und die Debye-Waller-Faktoren  $f_{\text{G}}$  als Funktion der Temperatur bestimmt (zu den verwendeten Rechenverfahren siehe Kap. 2.3.5.3 und 3.2.3.1). Aus den Debye-Waller-Faktoren wurden die Debye-Temperaturen und daraus die Kompressionsmoduln berechnet (siehe Kap. 3.2.3.1 und 3.2.3.2). Abweichend vom früheren Verfahren wurde bei der Ermittlung der Debye-Temperatur die Masse 459 (statt 450) eingesetzt, um dem im Vergleich zum Eisen höheren Atomgewicht des Zinks Rechnung zu tragen. Da bei der Berechnung der Kompressibilität keine Werte für die Temperaturabhängigkeit des Elementarzellenvolumens der Mischkristalle zur Verfügung standen, wurden diese Daten aus dem Raumtemperaturwert des reinen Zinkkomplexes /MIK 82/ und der thermischen Ausdehnungskonstanten des reinen Eisenkomplexes /MEI 83/ abgeschätzt. Der dadurch eingebrachte Fehler dürfte vernachlässigbar sein, da die Komplexe in ihrem Gitteraufbau außerordentlich ähnlich sind und die Kompressibilität darüberhinaus nur relativ gering vom Elementarzellenvolumen abhängt (siehe Kap. 3.2.3.2).

3.4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen

Die Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen sowie die genannten abgeleiteten Größen sind in den Tabellen 3.19 und 3.20 zusammengefaßt. Ein Vergleich zeigt, daß die Linienlagen der Spektren beider Mischkristalle bei nahezu allen Temperaturen ausgezeichnet übereinstimmen. Dagegen weicht der Temperaturverlauf der Quadrupolaufspaltungen in den

( $\text{I}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{I}_{\text{LS}}$  und  $\text{Q}_{\text{HS}}$  bzw.  $\text{Q}_{\text{LS}}$ ), dickenkorrigierter HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ , Debye-Waller-Faktor  $f_{\text{G}}$   
 Debye-Temperatur  $\Theta_{\text{D}}$  sowie Kompressionsmodul K als Funktion der Temperatur. Die Indices an  $\Theta_{\text{D}}$  und K beziehen sich  
 auf die in der Berechnung verwendete schwingende Masse.  
 IS und QS in mm/e, IS relativ zu natürlichem Eisen

| T [K] | $\text{I}_{\text{HS}}$ | $\text{Q}_{\text{HS}}$ | $\text{I}_{\text{LS}}$ | $\text{Q}_{\text{LS}}$ | $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ | $f_{\text{G}}$ | $\Theta_{\text{D}459}$ [K] | $K^{459}$ [ $10^{10} \text{ N/m}^2$ ] |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 4,2   | 1,07(2)                | 2,44(3)                | 0,544(1)               | 0,436(2)               | 0,042(7)                             | 0,924(9)       | 56                         | 1,1                                   |
| 20    | 1,07(2)                | 2,48(4)                | 0,544(1)               | 0,434(2)               | 0,041(8)                             | 0,897(9)       | 62                         | 1,36                                  |
| 30    | 1,06(1)                | 2,52(3)                | 0,543(1)               | 0,435(2)               | 0,06(1)                              | 0,87(1)        | 64                         | 1,45                                  |
| 40    | 1,06(1)                | 2,55(2)                | 0,540(1)               | 0,436(3)               | 0,10(1)                              | 0,84(1)        | 64                         | 1,45                                  |
| 55    | 1,064(3)               | 2,565(7)               | 0,539(1)               | 0,433(2)               | 0,249(7)                             | 0,782(8)       | 62,6                       | 1,38                                  |
| 65    | 1,062(4)               | 2,563(8)               | 0,539(2)               | 0,430(4)               | 0,36(1)                              | 0,74(1)        | 61                         | 1,31                                  |
| 78    | 1,058(1)               | 2,559(2)               | 0,537(1)               | 0,431(2)               | 0,505(4)                             | 0,697(5)       | 60,9                       | 1,306                                 |
| 83    | 1,058(1)               | 2,546(2)               | 0,538(1)               | 0,431(2)               | 0,556(4)                             | 0,671(5)       | 59,7                       | 1,254                                 |
| 90    | 1,053(1)               | 2,541(2)               | 0,535(2)               | 0,430(3)               | 0,625(4)                             | 0,651(5)       | 59,9                       | 1,262                                 |
| 100   | 1,048(1)               | 2,530(2)               | 0,533(2)               | 0,430(3)               | 0,702(4)                             | 0,613(5)       | 59,0                       | 1,224                                 |
| 110   | 1,046(1)               | 2,516(2)               | 0,530(3)               | 0,425(5)               | 0,770(4)                             | 0,573(5)       | 58,0                       | 1,182                                 |
| 120   | 1,041(1)               | 2,501(2)               | 0,527(4)               | 0,427(7)               | 0,813(5)                             | 0,544(5)       | 57,8                       | 1,173                                 |
| 130   | 1,036(1)               | 2,480(2)               | 0,525(4)               | 0,427(7)               | 0,850(4)                             | 0,504(5)       | 56,7                       | 1,129                                 |
| 150   | 1,026(1)               | 2,439(1)               | 0,529(6)               | 0,42(1)                | 0,900(4)                             | 0,442(5)       | 55,8                       | 1,092                                 |
| 180   | 1,011(1)               | 2,372(2)               | 0,50(2)                | 0,42(4)                | 0,938(8)                             | 0,355(5)       | 54,3                       | 1,032                                 |
| 200   | 1,000(1)               | 2,320(2)               | 0,43(5)                | 0,39(7)                | 0,96(1)                              | 0,311(5)       | 53,9                       | 1,106                                 |
| 220   | 0,989(1)               | 2,261(3)               | 0,4(3)                 | 0,3(3)                 | 0,97(3)                              | 0,264(9)       | 52,9                       | 0,978                                 |
| 260   | 0,962(2)               | 2,129(3)               | -                      | -                      | 1,0                                  | 0,190(4)       | 51,5                       | 0,924                                 |
| 300   | 0,937(3)               | 2,005(5)               | -                      | -                      | 1,0                                  | 0,138(4)       | 50,6                       | 0,891                                 |

Tab. 3.20: Isomerievverschiebung und Quadrupolaufspaltung des HS- bzw. LS-Dubletts von  $[Fe_{0,042}Zn_{0,958}(2-pic)_3Cl_2 * EtOH$

( $IS_{HS}$  bzw.  $IS_{LS}$  und  $QS_{HS}$  bzw.  $QS_{LS}$ ), dickenkorrigierter HS-Anteil  $\gamma_{HS}(t_{eff})$ , Debye-Waller-Faktor  $f_G$ , Debye-Temperatur  $\Theta_D$  sowie Kompressionsmodul K als Funktion der Temperatur. Die Indices an  $\Theta_D$  und K beziehen sich auf die in der Berechnung verwendete schwingende Masse.

IS und QS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen

| T [K] | IS <sub>HS</sub> | QS <sub>HS</sub> | IS <sub>LS</sub> | QS <sub>LS</sub> | $\gamma_{HS}(t_{eff})$ | $f_G$    | $\Theta_D^{459}$ [K] | $K^{459}$ [ $10^9$ N/m <sup>2</sup> ] |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|----------|----------------------|---------------------------------------|
| 4,2   | 1,066(7)         | 2,42(1)          | 0,544(1)         | 0,434(1)         | 0,050(3)               | 0,866(7) | 33                   | 0,4                                   |
| 14    | 1,062(4)         | 2,456(7)         | 0,543(1)         | 0,434(1)         | 0,086(3)               | 0,845(6) | 42                   | 0,6                                   |
| 20    | 1,056(9)         | 2,50(2)          | 0,543(1)         | 0,435(1)         | 0,039(3)               | 0,840(7) | 47,2                 | 0,79                                  |
| 40    | 1,063(4)         | 2,533(8)         | 0,541(1)         | 0,433(1)         | 0,085(3)               | 0,781(6) | 53,7                 | 1,017                                 |
| 55    | 1,064(2)         | 2,553(3)         | 0,541(1)         | 0,432(1)         | 0,220(4)               | 0,728(5) | 55,0                 | 1,066                                 |
| 65    | 1,058(1)         | 2,557(3)         | 0,537(1)         | 0,432(2)         | 0,335(5)               | 0,694(5) | 55,4                 | 1,081                                 |
| 78    | 1,055(1)         | 2,551(1)         | 0,536(1)         | 0,430(1)         | 0,477(4)               | 0,658(4) | 56,5                 | 1,124                                 |
| 83    | 1,054(1)         | 2,547(1)         | 0,534(1)         | 0,429(1)         | 0,546(4)               | 0,639(4) | 56,4                 | 1,120                                 |
| 90    | 1,051(1)         | 2,540(1)         | 0,534(1)         | 0,429(2)         | 0,620(4)               | 0,619(5) | 56,6                 | 1,127                                 |
| 100   | 1,048(1)         | 2,529(1)         | 0,531(1)         | 0,427(2)         | 0,707(3)               | 0,585(5) | 56,4                 | 1,118                                 |
| 110   | 1,045(1)         | 2,515(1)         | 0,528(1)         | 0,426(3)         | 0,772(3)               | 0,554(5) | 56,3                 | 1,114                                 |
| 120   | 1,040(1)         | 2,498(1)         | 0,524(2)         | 0,425(3)         | 0,822(3)               | 0,522(5) | 56,0                 | 1,101                                 |
| 130   | 1,034(1)         | 2,481(1)         | 0,524(3)         | 0,423(5)         | 0,858(3)               | 0,491(5) | 55,7                 | 1,089                                 |
| 150   | 1,028(1)         | 2,449(1)         | 0,518(4)         | 0,424(7)         | 0,898(2)               | 0,439(5) | 55,5                 | 1,080                                 |
| 180   | 1,009(1)         | 2,368(1)         | 0,50(1)          | 0,42(2)          | 0,945(4)               | 0,346(4) | 53,7                 | 1,009                                 |
| 200   | 0,999(1)         | 2,315(1)         | 0,48(4)          | 0,43(5)          | 0,958(9)               | 0,296(4) | 52,8                 | 0,975                                 |
| 220   | 0,988(1)         | 2,260(1)         | 0,5(1)           | 0,4(1)           | 0,97(1)                | 0,257(9) | 52,4                 | 0,959                                 |
| 260   | 0,962(1)         | 2,130(2)         | -                | -                | 1,0                    | 0,186(2) | 51,1                 | 0,910                                 |
| 300   | 0,937(1)         | 2,014(2)         | -                | -                | 1,0                    | 0,132(2) | 50,0                 | 0,870                                 |

zinkverdünnten Komplexen deutlich von dem des reinen Systems  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ab. In den Abbildungen 3.37a bzw. b sind die Aufspaltungen des HS- bzw. LS-Dubletts ( $Q_{\text{HS}}$  bzw.  $Q_{\text{LS}}$ ) von  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009$ ) und  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gegen die Temperatur aufgetragen.

Oberhalb von etwa 120 K erweist sich  $Q_{\text{HS}}$  als nahezu unabhängig von der Eisenkonzentration  $x$  im Zinkgitter. Unterhalb dieser Temperatur steigen die Werte im reinen Eisenkomplex an - offenbar als Folge des zunehmenden LS-Anteils. Im zinkverdünnten System verläuft  $Q_{\text{HS}}$  dagegen glatt, da die Gittereigenschaften infolge des hohen Verdünnungsgrades durch die Spinumwandlung nur unwesentlich beeinflusst werden. Die Temperaturabhängigkeit von  $Q_{\text{HS}}$  entspricht in diesem Fall sehr gut dem von der Theorie vorhergesagten Verlauf bei  $C_{2v}$ -Symmetrie des Komplexes /GÜT 78/. Noch deutlicher treten die Unterschiede zwischen reinem und verdünntem System bei der Quadrupolaufspaltung des LS-Zustands hervor (Abb. 3.37b). Die beiden Meßreihen weichen bei tiefen Temperaturen stark voneinander ab, wobei die Werte des zinkverdünnten Systems wesentlich über denen des reinen Eisenkomplexes liegen. Während  $Q_{\text{LS}}$  im Mischkristall nur geringfügig von der Temperatur abhängt, steigt die Aufspaltung im reinen System mit wachsendem HS-Anteil an und stimmt schließlich bei hohen Temperaturen mit den Werten des verdünnten Systems überein.

Diese Beobachtungen unterstreichen die bereits früher gemachten Anmerkungen zum Verlauf der Quadrupolaufspaltungen bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (siehe Kap. 3.2.1). Insbesondere wird deutlich, daß der Zinkkomplex dem HS-Zustand des reinen Eisenkomplexes in seinen Einflüssen auf den elektrischen Feldgradienten außerordentlich ähnlich ist.

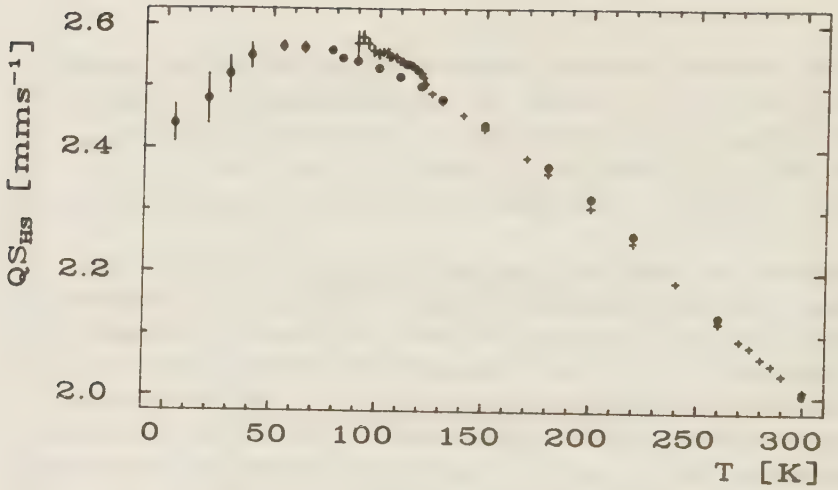


Abb. 3.37a: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des HS-Dubletts ( $QS_{HS}$ ) bei  $\text{Fe(2-pic)}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (+) und  $[\text{Fe}_{0,009}\text{Zn}_{0,991}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (●)

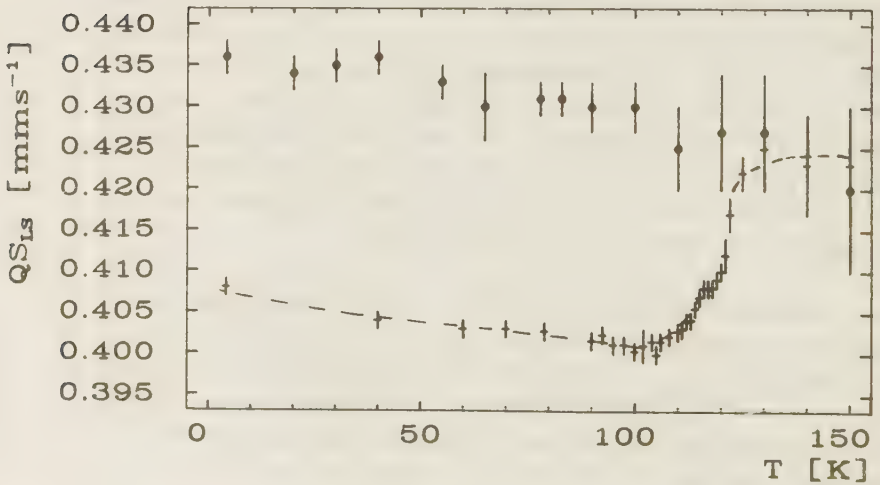


Abb. 3.37b: Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $QS_{LS}$ ) bei  $[\text{Fe(2-pic)}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (+) und  $[\text{Fe}_{0,009}\text{Zn}_{0,991}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$  (●)



### 3.4.1.2 Temperaturabhängigkeit der Kompressionsmoduln

In der Abb. 3.38 sind die Kompressionsmoduln für  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009$  und  $0,042$ ) im Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K aufgetragen. Die Darstellung läßt folgende Schlüsse zu:

- 1) Im Hochtemperaturbereich (300 bis ca. 130 K) bestehen nur geringe Unterschiede in den Kompressionsmoduln der drei Komplexe (max. 5 %). Offensichtlich ist das Wirtsgitter aus  $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ -Komplexen dem HS-Zustand des entsprechenden Eisen(II)-Komplexes nicht nur im Hinblick auf die Gitterbeiträge zum Feldgradienten (s.o.) sondern auch in den elastischen Eigenschaften sehr ähnlich.
- 2) Bei Temperaturen unterhalb von etwa 130 K driften die drei Kurven allmählich auseinander, was nicht nur auf die schon früher (siehe Kap. 3.2.3.2) diskutierte Abnahme von K im Bereich des Spinübergangs des reinen Eisenkomplexes zurückzuführen ist, sondern auch auf unterschiedliches Verhalten der beiden Zinkverdünungen. Besonders im Bereich unterhalb von ca. 70 K treten starke Abweichungen auf. Die Tatsache, daß alle drei Kurven gegen 0 K hin stark abfallen, ist auf das entsprechende Verhalten der Debye-Temperaturen zurückzuführen und wurde bereits früher kommentiert (siehe Kap. 3.2.3.1).

Bei der quantitativen Analyse der Daten muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Kompressionsmoduln, die letztlich aus experimentell bestimmten Resonanzflächen abgeleitet wurden, statistischen und systematischen Fehlern unterworfen sind. Besonders letztere beeinflussen nicht nur jeden einzelnen Wert, sondern können auch den Gesamtverlauf



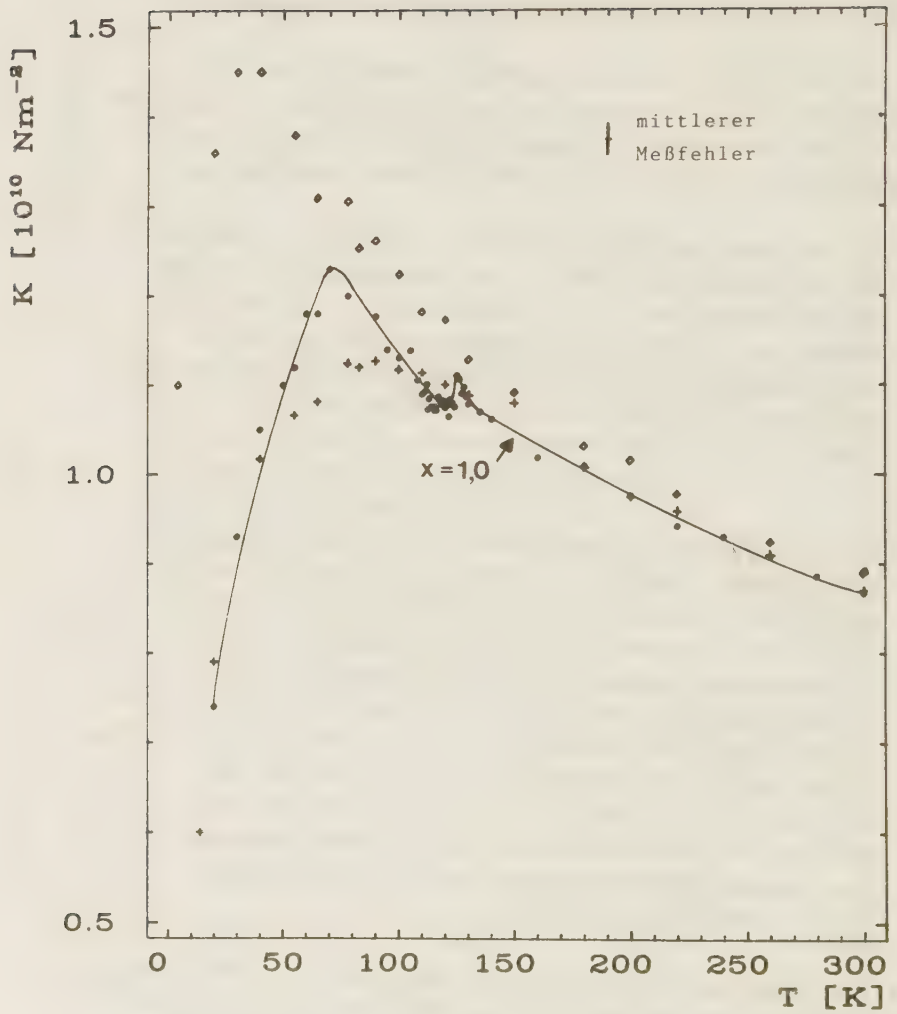


Abb. 3.38: Temperaturabhängigkeit der Kompressionsmoduln der Komplexe des Typs  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ :

(●)  $x = 1,0$

(+)  $x = 0,042$

(◊)  $x = 0,009$

der Kurve verändern. Systematische Fehler können z.B. aus Einwaagefehlern und/oder aus Fehlern in der Konzentrationsbestimmung des  $^{57}\text{Fe}$  in den Mischkristallen herrühren.

Es sei einmal angenommen, daß sich in einem ungünstigen Fall Analyse- und Einwaagefehler zu etwa 10 % Abweichung vom wahren Wert addieren (bei der Bestimmung sehr kleiner Eisenanteile im Fremdgitter ist das keineswegs unrealistisch). Der wahre Debye-Waller-Faktor bei 65 K sei 0,740. Daraus folgt mit  $M = 459$  eine Debye-Temperatur von 61 K. Der prozentuale Fehler im Debye-Waller-Faktor bei der Berechnung aus  $t_{\text{eff}}$  entspricht dem Fehler in der Flächenbelegung mit  $^{57}\text{Fe}$ , d.h. 10 %. Für  $f_D = 0,814$  folgt aber  $\Theta_D(459) = 74,5$  K, d.h. ein rund 22 % zu hoher Wert. Wegen  $K \sim \Theta_D^2$  wird K um mehr als 40 % zu groß berechnet.

Bei 150 K sieht die Situation anders aus: Der wahre Debye-Waller-Faktor sei 0,442, der scheinbare 0,486. Die "wahre" Debye-Temperatur beträgt dann 55,8 K, die scheinbare 59,4 K - Abweichung: 6,5 %. K wird in diesem Fall nur um 13 % zu groß berechnet.

Das Beispiel zeigt, daß bei der Interpretation von auf diesem Wege berechneten Kompressionsmoduln große Vorsicht geboten ist. Besonders im Tieftemperaturbereich können beträchtliche systematische Abweichungen auftreten. Sie könnten im hier vorliegenden Fall die Ursache für die erhebliche Differenz in den Tieftemperaturwerten der beiden Zinkverdünnungen sein, die physikalisch nicht verständlich ist.

Somit können lediglich die Hochtemperaturwerte relativ zuverlässig dahingehend interpretiert werden, daß - wenn überhaupt - nur sehr geringe Unterschiede in den elastischen Eigenschaften von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  im HS-Zustand und  $[\text{Zn}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bestehen.

Weiterhin kann gesagt werden (siehe auch Kap. 3.2.3.2), daß der Verlauf von  $K(T)$  bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  unterhalb der Übergangstemperatur keine Hinweise auf eine signifikant größere Härte des LS-Gitters liefert. Ein Vergleich der drei gemessenen Verbindungen im Tieftemperaturbereich ist hingegen wegen der Möglichkeit großer systematischer Fehler nicht sinnvoll. Wegen des hohen experimentellen Aufwandes wurde davon abgesehen, durch umfangreiche Studien die Aussagekraft der Kompressibilitätsdaten insbesondere im Tieftemperaturbereich zu verbessern. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die direkte Bestimmung der Kompressibilität aus Ultraschallmessungen grundsätzlich vorzuziehen ist. Bislang wurden keine solchen Messungen durchgeführt. Den Rahmen der vorliegenden Arbeit hätten sie wegen der damit verbundenen technischen Probleme /MEI 84/ gesprengt.

#### 3.4.1.3 Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils

Die Abb. 3.39 zeigt die dickenkorrigierten HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  zwischen 4,2 und 180 K für die beiden untersuchten Mischkristalle. Zwei Besonderheiten der Spinübergangskurven sind erwähnenswert:

- 1) Die Kurven verlaufen im Bereich zwischen etwa 40 und 90 K klar erkennbar getrennt mit Spinübergangstemperaturen von 78 ( $x = 0,009$ ) bzw. 80 K ( $x = 0,042$ ).
- 2) Es wird in beiden Systemen ein Restparamagnetismus von ca. 5 % gefunden.

Zunächst soll der zweite Punkt diskutiert werden. Bei vielen Eisen(II)-Spinübergangssystemen wurde über das Auftreten von Restparamagnetismus berichtet. Zumindest in einer Reihe von Fällen dürfte es sich dabei um Präparationseffekte handeln (siehe Kap. 3.2.1).

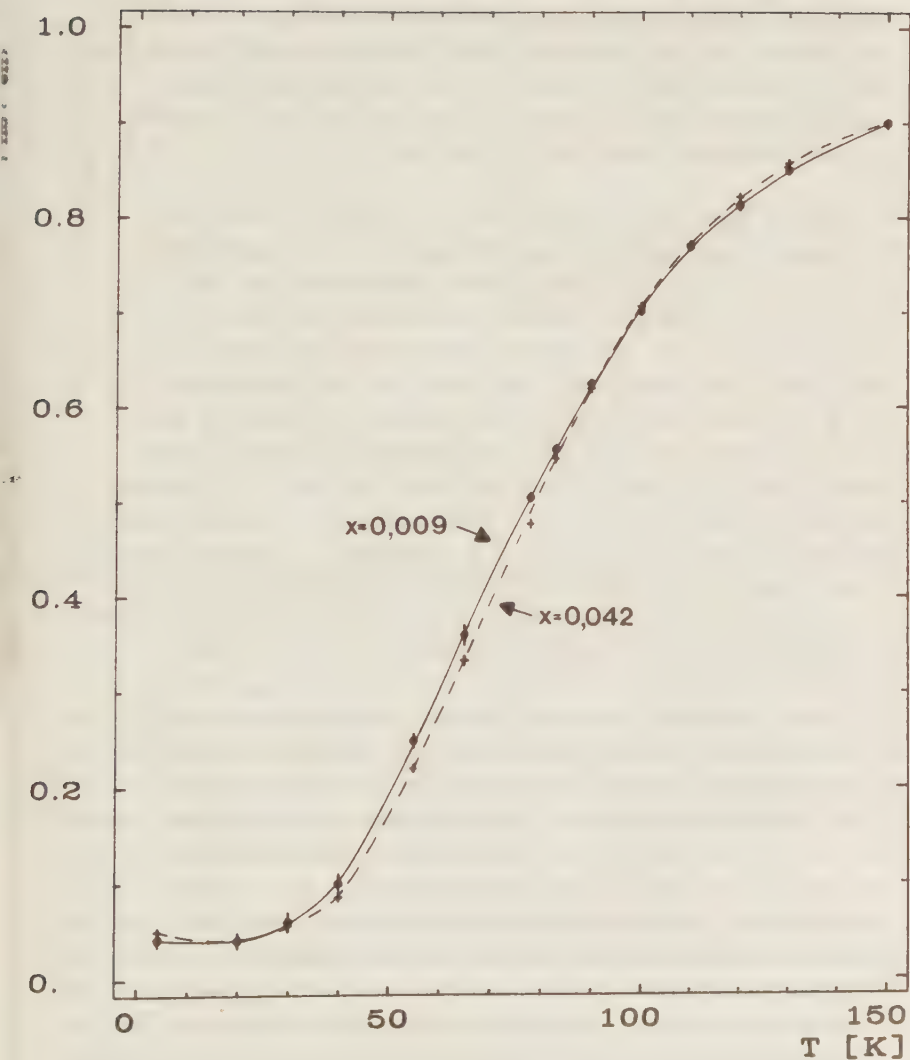


Abb. 3.39: Temperaturabhängigkeit des dickenkorrigierten HS-Anteils

$\gamma_{HS}(t_{eff})$  bei  $[Fe_xZn_{1-x}(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$ :

(●)  $x = 0,009$

(+)  $x = 0,042$

$[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zeigt bei schonender Präparation einen vollständigen Übergang. Bereits Steinhäuser /STE 77/ und Sanner /SAN 79/ stellten aber in Mischkristallen vom Typ  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ ) das Auftreten von Restparamagnetismus fest. Die Ursache konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit geklärt werden.

Es handelt sich hier um Moleküle, die nicht im stabilen HS-Zustand, sondern in einem "eingefrorenen", angeregten Zustand vorliegen. Sie können durch Aufwärmen auf etwa 15 bis 20 K "aufgetaut" werden und relaxieren dann im Verlauf von Stunden bis Tagen in den bei diesen Temperaturen stabilen LS-Zustand. Der Grund für das Auftreten dieses Effektes gerade bei stark verdünnten Systemen könnte darin liegen, daß nur hier bei vergleichsweise tiefen Temperaturen ( $T < 78 \text{ K}$ ) noch ein hoher HS-Anteil im Gleichgewicht vorliegt. Wird zur Vorbereitung der Tieftemperaturmessungen rasch von 78 K auf 4,2 K abgekühlt, kann ein beträchtlicher Anteil der HS-Moleküle eingefroren werden. So gelang es beispielsweise bei  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,042$ ), durch Abkühlung innerhalb von 15 Minuten etwa 15 % der Moleküle im HS-Zustand einzufrieren. Durch Aufwärmen auf 20 K konnte die Relaxationskinetik Mössbauer-spektroskopisch verfolgt werden; innerhalb von 11 bis 12 Stunden sank der HS-Anteil auf ca. 4 %. Wenngleich die Mössbauer-Spektroskopie im Vergleich zur Halbwertszeit von ca. 5 Stunden eine relativ langsame Meßmethode ist, wurden dennoch einige HS-Konzentrationen als Funktion der Zeit bestimmt. Auf diese Weise ist zumindest die Größenordnung der Zerfallskonstanten erhältlich. Bei der Auswertung wurde eine Kinetik 1. Ordnung angenommen. In der Abb. 3.40 ist  $-\ln \gamma_{\text{HS}}(t)/\gamma_{\text{HS}}^0$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen. Dabei ist  $\gamma_{\text{HS}}(t)$  der HS-Anteil zur Zeit  $t$

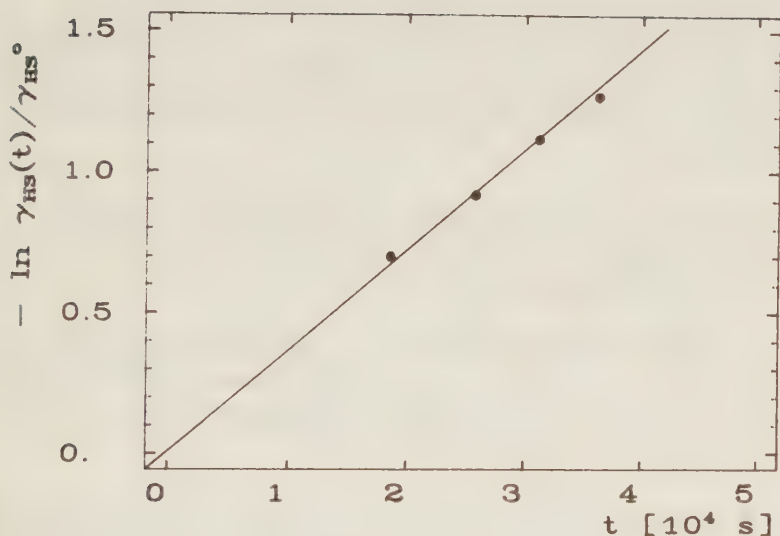


Abb. 3.40: Relaxationskinetik des metastabilen HS-Anteils in

$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,042$ ) bei 20 K.

$\gamma_{\text{HS}}(t)$  = HS-Anteil zur Zeit  $t$ ,  $\gamma_{\text{HS}}^0$  = HS-Anteil zu Beginn

und  $\gamma_{\text{HS}}^0$  der HS-Anteil zu Beginn der Meßserie (HS-Werte jeweils dickenkorrigiert). Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die Kinetik 1. Ordnung gut erfüllt. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Zerfallskonstante von  $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bzw. eine Halbwertszeit von  $2 \cdot 10^4 \text{ s}$ .

Genaue Daten über die Kinetik der Spinumwandlung im Festkörper bei unterschiedlichen Temperaturen und Eisenkonzentrationen wären von prinzipiellem Interesse. Sie sollten Rückschlüsse auf den Mechanismus der Spinumwandlung erlauben und können möglicherweise Informationen über die Wechselwirkungen der Eisenkomplexe untereinander und mit dem umgebenden Wirtsgitter liefern. Das hier verwendete Verfahren, bei dem der HS-Zustand thermisch angeregt wird, ist dafür nur sehr einge-

schränkt geeignet. Ein wesentlich erfolgversprechenderes Verfahren wurde kürzlich von Decurtins et al. publiziert /DEC 84/. Dabei wird der HS-Zustand bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlen des LS-Zustands mit weißem Licht erzeugt. Bei höheren Temperaturen kann dann die Relaxationskinetik gemessen werden.

Messungen bei  $T \geq 40$  K ergaben HS-Anteile, die unabhängig von der Richtung der Temperaturänderung waren. Sie stellen somit Gleichgewichtswerte dar.

In den folgenden Betrachtungen, die sich im wesentlichen auf das Verhalten der Komplexe bei höheren Temperaturen beziehen, kann deshalb von der Problematik metastabiler HS-Zustände bei tiefen Temperaturen abgesehen werden.

Es war bereits oben erwähnt worden, daß die Spinübergangskurven von  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  mit  $x = 0,009$  bzw.  $0,042$  in der Umgebung von  $T_c$  deutlich getrennt verlaufen. Die Erhöhung des Eisenanteils im Mischkristall von ca. 1 % auf 4 % verschiebt somit die gesamte Spinübergangskurve zu höherer Temperatur. Wenn das Übergangsverhalten der Eisenkomplexe von konzentrationsabhängigen, langreichweitigen Wechselwirkungen bestimmt wird, ist dieser Befund verständlich, da jede Konzentrationsänderung im Mischkristall Auswirkungen auf alle Eisenkomplexionen im Gitter hat.

Die Elementarzelle des  $[\text{Zn}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  enthält 4 Komplexionen /MIK 82/. Bei 1 % Eisenanteil ist im Durchschnitt also nur in jeder 25. Elementarzelle ein Zink- gegen ein Eisenkomplexmolekül ausgetauscht. Bei 4 % Eisen ist erst ca. jede 6. Zelle mit einem Eisenkomplex besetzt. Diese Zahlen lassen die Annahme, daß nur langreichweitige Wechselwirkungen als Ursache der beobachteten Unterschiede in Frage kommen können, sehr plausibel erscheinen.

Eine genauere Betrachtung läßt jedoch auch Raum für andere Hypothesen.



Aus der Röntgenstruktur des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  folgt, daß jedes Eisenion im Gitter von 4 nächsten Nachbarn im Abstand von 7 bis 9 Å umgeben ist. Die folgende Koordinationssphäre umfaßt 12 Ionen mit Abständen zwischen ca. 11 und 12 Å /\*/. Unter der Voraussetzung, daß es keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Metallkomplexen gibt, werden die Gitterplätze im Kristall völlig zufällig von Eisen- oder Zinkionen besetzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Eisenkomplex in einem Mischkristall mit Eisenanteil  $x$  unter seinen nächsten Nachbarn  $n$  weitere Eisenkomplexe findet, richtet sich dabei nach der Beziehung

$$P_n(x) = (1-x)^{4-n} \cdot x^n \cdot \binom{4}{n} \quad (3.65)$$

Für vier Eisenkonzentrationen ( $x = 0,009$ ;  $0,042$ ;  $0,15$  und  $0,2$ ) sind in Abb. 3.41 die relativen Häufigkeiten zufällig gebildeter Cluster dieses Typs in Form von Balkendiagrammen aufgetragen. Im verdünntesten System dominieren erwartungsgemäß die isolierten Komplexe. Nur in 4 % der Fälle liegen zwei direkt benachbarte Eisenionen vor. Dieser Anteil steigt bei 4 % Eisenanteil auf 15 %, während Dreiergruppen noch verschwindend selten auftreten. Bei 15 % Eisenanteil liegt nur noch die Hälfte der Fremdionen isoliert vor. Zweiergruppen machen rund 40 %, Dreiergruppen bereits 10 % der auftretenden Cluster aus. Bei 20 % Eisen im Wirtsgitter sind isolierte Komplexe und Zweiergruppen mit je 41 % Anteil gleich häufig. Dreiergruppen machen 15 %, Vierergruppen 3 % der auftretenden Cluster aus.

---

/\*/ Diese Auswertungen wurden mit dem Programm MOLE (K.M. Hasselbach, Universität Mainz) durchgeführt.



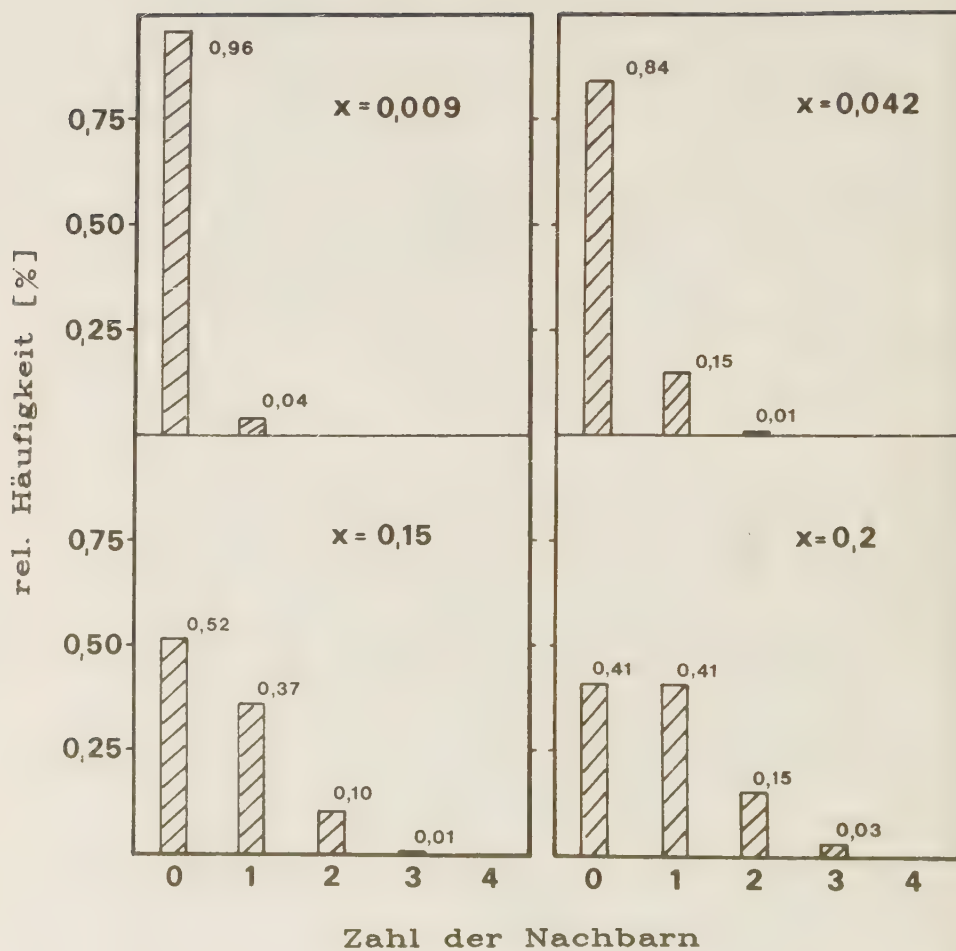


Abb. 3.41: Relative Häufigkeiten zufällig gebildeter Eisenkomplex-Cluster in Mischkristallen des Typs  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009; 0,042; 0,15; 0,2$ ).

Die Überlegungen zeigen, daß auch in verdünnten Systemen in nicht zu vernachlässigendem Umfang Gruppen gleichartiger Ionen auftreten, ohne daß dazu eine spezifische intermolekulare Wechselwirkung angenommen werden muß.

Es wird nun folgende Hypothese aufgestellt:

Zwischen Eisenkomplexen, die nicht durch Wirtsgittermoleküle getrennt sind, gibt es eine kurzreichweitige Wechselwirkung (deren physikalische Ursache hier keine Rolle spielen soll), die das Spinübergangsverhalten bestimmt. Diese Wechselwirkung soll dazu führen, daß beim Zusammentreffen mehrerer Komplexe deren Spinübergang steiler verläuft als beim isolierten Komplex und zu höherer Temperatur verschoben ist.

Um zu prüfen, ob das Spinübergangsverhalten verdünnter Systeme damit zu beschreiben ist, wurde folgender Test durchgeführt:

Als Funktion, die den temperaturabhängigen HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  eines Clusters aus Eisenkomplexen im Fremdgitter beschreibt, wurde der schon früher /GÜT 81/ verwendete Ausdruck 3.66 gewählt:

$$\gamma_{HS}(T) = \frac{K}{1 + K} \quad (3.66)$$

mit  $K = \{ (5 \exp(-\epsilon/k_B T) + 10 \exp(-(\epsilon+\Delta)/k_B T)) \cdot Z \}^\alpha$

und  $Z = \exp \{ 15 hc(\tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_H)/2k_B T \} \cdot \left( \frac{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_L/k_B T)}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_H/k_B T)} \right)^{15}$

K enthält die angenäherten Zustandssummen eines Eisen(II)-Komplexes im HS- bzw. LS-Zustand und damit physikalisch interpretierbare Parameter:

$\epsilon$  entspricht dem Energieabstand zwischen dem  $^1A_1$ - und dem  $^5A_1$ -Zustand,  $\Delta$  ist der Abstand  $^5A_1 - ^5E$  infolge einer axialen Verzerrung des Komplexes und  $\tilde{\nu}_L$  bzw.  $\tilde{\nu}_H$  sind mittlere Metall-Ligand-Schwingungsfrequenzen des LS- bzw. HS-Zustands (Entartungsgrad 15).

Mit  $\alpha = 1$  wird der Spinübergang eines sehr stark verdünnten Systems relativ gut beschrieben. Der Exponent  $\alpha$  ist eine empirische Größe, die es erlaubt, die Steilheit der berechneten Kurve ohne Beeinflussung der Übergangstemperatur zu variieren.  $\alpha$  parametrisiert somit die Wechselwirkung. Die Übergangstemperatur selbst wird durch die Parameter  $\epsilon$ ,  $\Delta$ ,  $\tilde{\nu}_L$  und  $\tilde{\nu}_H$  bestimmt.

Obwohl der Ausdruck 3.66 in früheren Arbeiten im Rahmen des sogenannten "Domänenmodells" /SOR 76/GÜT 81/verwendet wurde, soll ausdrücklich betont werden, daß im vorliegenden Fall Gl. 3.66 lediglich als leicht variiertbarer mathematischer Ausdruck zur Simulation von Spinübergangskurven dient und keine physikalische Modellvorstellung impliziert.

Durch näherungsweise Anpassung der mit Gl. 3.66 berechneten HS-Anteile an den Spinübergang von  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009$ ) wurden  $\epsilon$ ,  $\Delta$ ,  $\tilde{\nu}_L$ ,  $\tilde{\nu}_H$  und  $\alpha$  zunächst grob bestimmt. Bei allen weiteren Schritten wurden nur noch  $\epsilon$  und  $\alpha$  variiert, während die übrigen drei Parameter konstant blieben ( $\Delta = 240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_L = 322 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_H = 252 \text{ cm}^{-1}$ ).

Der so erhaltene Parametersatz  $\epsilon / \alpha_1 (\tilde{\nu}_L / \tilde{\nu}_H / \Delta)$  diene als erste Näherung für die Beschreibung des Spinübergangs isolierter Komplexe.

Zweiergruppen sollten gemäß den oben genannten Annahmen einen etwas steileren und zu höherer Temperatur verschobenen Übergang zeigen. Dementsprechend wurde ein zweiter Parametersatz mit  $\epsilon_2 > \epsilon_1$  und  $\alpha_2 > \alpha_1$  gewählt. Der Gesamtspinübergang  $\gamma_{HS}(T, x)$  folgt dann aus Gl. 3.67:

$$\gamma_{HS}(T, x) = \sum_1^5 P_n(x) \cdot \gamma_n(\epsilon_n, \alpha_n, T) \quad (3.67)$$

Dabei ist  $x$  die Eisenkonzentration im Mischkristall,  $P_n(x)$  die Wahrscheinlichkeit, eine Gruppe aus  $n$  benachbarten Eisenkomplexen zu finden (s. Gl. 3.65) und  $\gamma_n$  der temperaturabhängige HS-Anteil der jeweiligen Gruppen.

Die vier Parameter  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  wurden nun systematisch so variiert, daß unter Verwendung der Gleichungen 3.65, 3.66 und 3.67 eine möglichst weitgehende Anpassung an die experimentellen Spinübergangskurven sowohl für  $x = 0,009$  als auch für  $x = 0,042$  erreicht wurde. Die Meßwerte sowie die berechneten Kurven sind in den Abbildungen 3.42a bzw. 3.42b dargestellt. Als optimaler Parametersatz ergab sich:

$$\begin{array}{ll} \text{isolierte Komplexe: } \epsilon_1 = 617 \text{ cm}^{-1} & \alpha_1 = 1,4 \\ \text{Zweiergruppen} & : \epsilon_2 = 632 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha_2 = 2,3 \end{array}$$

Die Abbildungen 3.42a und b zeigen, daß mit diesem Ansatz eine sehr zufriedenstellende Beschreibung beider Spinübergangskurven möglich ist.

Ganz analog wurden die von Steinhäuser /GÜT 78/ bzw. Sorai /SOR 76/ gemessenen Spinübergänge von  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  mit  $x = 0,15$  bzw.  $x = 0,2$  simuliert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3.42c und d dargestellt. Auch in diesen Fällen werden die experimentellen Werte überwiegend zufriedenstellend reproduziert. Es zeigte sich allerdings, daß diese Anpassung nur möglich war,

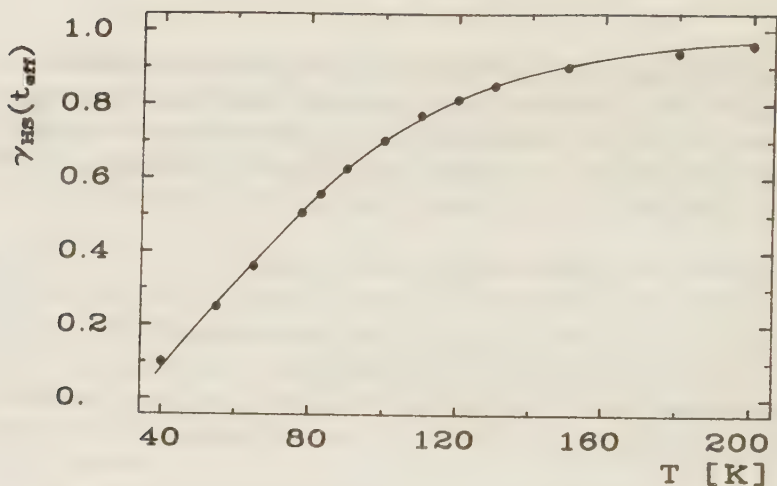


Abb. 3.42a: Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}$  ( $x=0,009$ ). Die durchgezogene Kurve wurde mit Gl. 3.67 und den in Tab. 3.21 angegebenen Parametern berechnet.

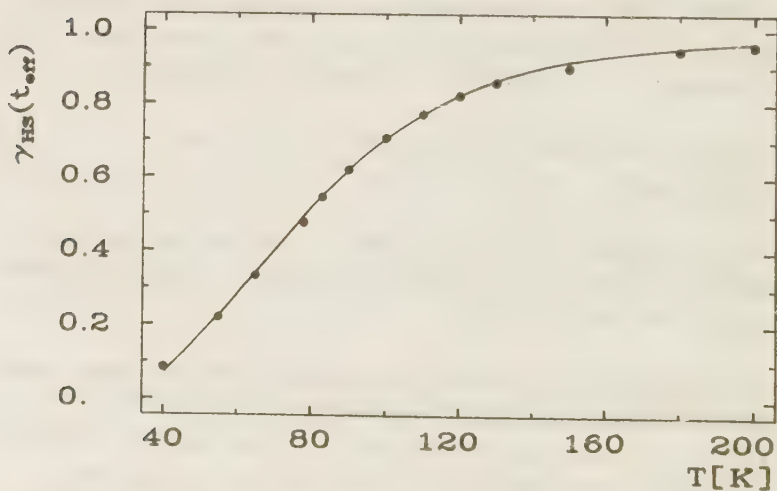
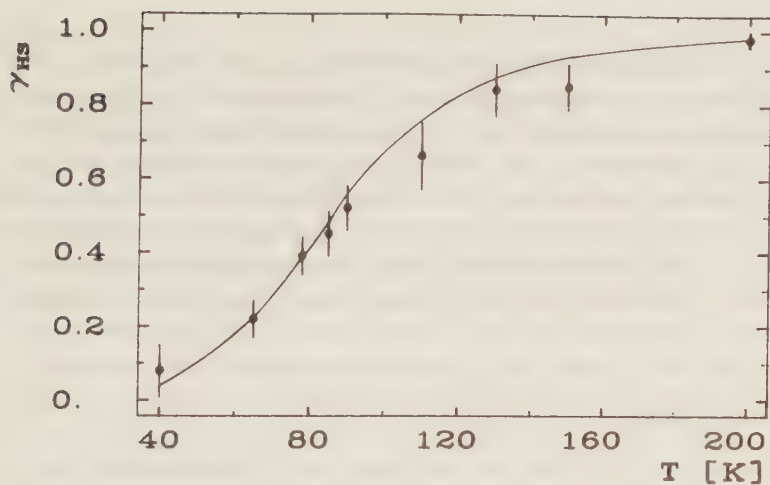
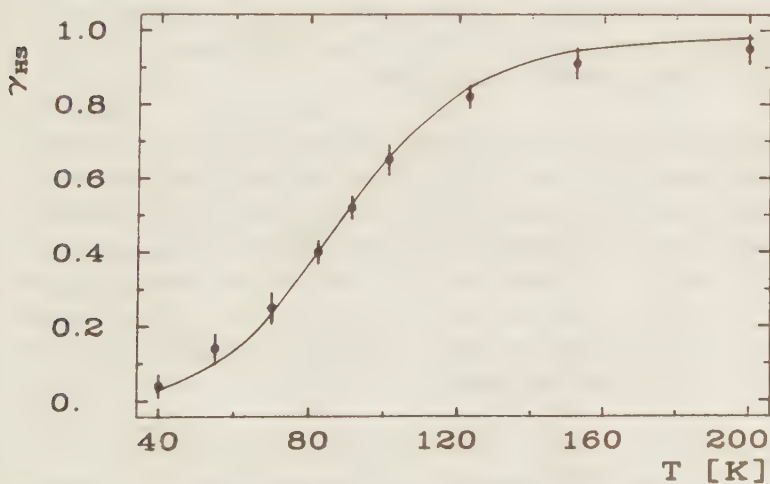


Abb. 3.42b: Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}$  ( $x=0,042$ ). Die durchgezogene Kurve wurde mit Gl. 3.67 und den in Tab. 3.21 angegebenen Parametern berechnet.



bb. 3.42c: Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x=0,15$ ). Die durchgezogene Kurve wurde mit Gl. 3.67 und den in Tab. 3.21 angegebenen Parametern berechnet.



b. 3.42d: Temperaturabhängigkeit des HS-Anteils in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x=0,20$ ). Die durchgezogene Kurve wurde mit Gl. 3.67 und den in Tab. 3.21 angegebenen Parametern berechnet.

wenn eine Abhängigkeit der Parameter  $\epsilon_n$  von der Eisenkonzentration  $x$  im Mischkristall angenommen wird. Der Spinübergang einer Gruppe von Eisenkomplexen wird also zu etwas höherer Temperatur verschoben, wenn der Eisenanteil im Gitter steigt. In der Tab. 3.21 sind die optimierten Parameterwerte für die vier untersuchten Konzentrationen zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch die Spinübergangstemperaturen  $T_c(n)$  der unterschiedlich großen Eisenkomplexgruppen. Die beim Übergang von  $x = 0,009$  auf  $x = 0,2$  nötige Verschiebung der individuellen Spinübergangstemperaturen beträgt 3 bis 5 K.

In der Abb. 3.43 sind die berechneten Spinübergangskurven für die vier betrachteten Eisenkonzentrationen dargestellt. Hier ist das interessante Phänomen erkennbar, daß sich die Kurven bei höheren HS-Anteilen kreuzen. Experimentell wurde ein solches Verhalten eindeutig von Sanner /SAN 79/ bei  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $0,006 \leq x \leq 1$ ) festgestellt. Die bisher publizierten Theorien zum Spinübergang können diesen Effekt nicht reproduzieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Annahme kurzreichweitiger Wechselwirkungen zumindest bei den hier untersuchten, verdünnten Systemen eine phänomenologische Beschreibung des Spinübergangs ermöglicht. Ein wesentlicher Gesichtspunkt ist dabei die explizite Berücksichtigung der Verteilung der Eisenkomplexe im Wirtsgitter. Diesem Aspekt wurde in keiner der bislang zum HS- LS-Übergang publizierten Theorien Rechnung getragen.

Die Tatsache, daß für eine befriedigende Anpassung an die Spinübergänge höherkonzentrierter Mischkristalle Verschiebungen in den individuellen Spinübergangstemperaturen der einzelnen Eisenkomplexgruppen angenommen werden müssen, deu-

tet allerdings auf zusätzliche längerreichweitige Wechselwirkungen hin. Mit einem kürzlich entwickelten Modell /SPI 82/ MEI 84/ kann gezeigt werden, daß elastische Wechselwirkungen mit Reichweiten von der Größenordnung der Kristallitdurchmesser zu einem Anstieg der Spinübergangstemperaturen von Mischkristallen mit zunehmendem Eisenanteil führen können. Die bei der oben beschriebenen Simulation beobachteten Effekte könnten somit auf einer Überlagerung kurz- und langreichweitiger Wechselwirkungen beruhen.

Tab. 3.21: Parameter der Anpassung der Spinübergangskurven von  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $0,009 \leq x \leq 0,2$ ) mit Hilfe von Gl. 3.67

(in allen Fällen ist  $\Delta = 240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_L = 322 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_H = 252 \text{ cm}^{-1}$ )

$n$  = Zahl der benachbarten Eisenkomplexe

| $x$   | $n$ | $\epsilon / \text{cm}^{-1}$ | $\alpha$ | $T_c(n)$ |
|-------|-----|-----------------------------|----------|----------|
| 0,009 | 1   | 617                         | 1,4      | 77       |
|       | 2   | 632                         | 2,3      | 86       |
| 0,042 | 1   | 617                         | 1,4      | 77       |
|       | 2   | 632                         | 2,3      | 86       |
| 0,15  | 1   | 622                         | 1,4      | 80       |
|       | 2   | 637                         | 2,3      | 89       |
|       | 3   | 650                         | 3,1      | 96       |
| 0,2   | 1   | 626                         | 1,4      | 82       |
|       | 2   | 639                         | 2,3      | 90       |
|       | 3   | 656                         | 3,1      | 99       |



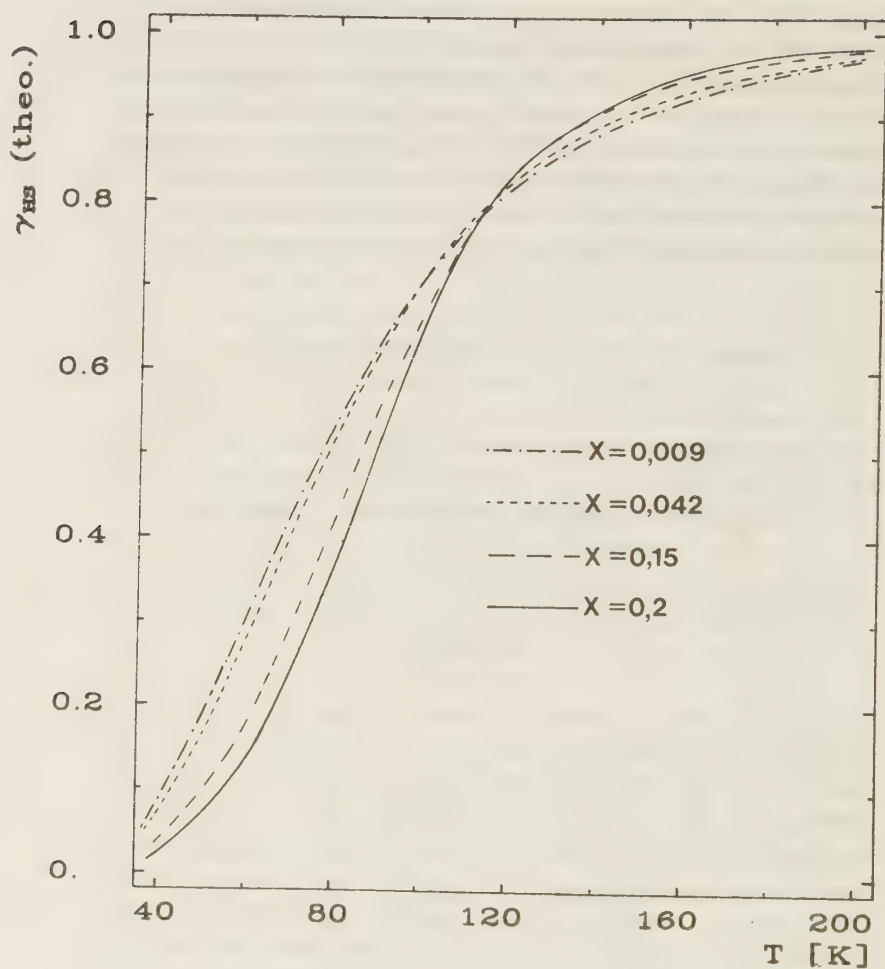


Abb. 3.43: Unter Verwendung von Gl. 3.67 und den in Tab. 3.21 angegebenen Parametern berechnete Spinübergangskurven für die Mischsysteme  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009; 0,042; 0,15; 0,20$ )

Trotz der guten Übereinstimmung berechneter und gemessener HS-Anteile darf der spekulative Charakter der vorstehenden Überlegungen nicht außer acht gelassen werden. Insbesondere wurde die Existenz einer kurzreichweitigen Wechselwirkung nur postuliert, nicht aber physikalisch begründet.

Es wäre deshalb auch falsch, in den erfolgreich durchgeführten Kurvenanpassungen den Beweis für die Existenz einer solchen Wechselwirkung zu sehen. Ziel der Rechnungen war vielmehr die Prüfung der Frage, ob aus dem unterschiedlichen Verhalten sehr verdünnter Spinübergangssysteme zwingend auf die Existenz langreichweitiger Wechselwirkungen geschlossen werden kann. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Mit plausiblen Annahmen ist auch eine gänzlich andere Interpretation möglich.

#### 3.4.2 $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ( $x = 0,022$ )

In der Tab. 3.22 sind die Mössbauer-spektroskopisch bestimmten HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}$  (ohne Dickenkorrektur) der Mischkristalle  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,022$ ) als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Die Abb. 3.44 zeigt die graphische Auftragung der Daten. Bei dem scheinbaren Restparamagnetismus handelt es sich um einen eingefrorenen, metastabilen HS-Anteil (siehe Kap. 3.4.1.3).

Die übrigen Mössbauer-Parameter sind innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der in Kap. 3.4.1 diskutierten Systeme  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009$  bzw.  $0,042$ ) identisch. Sie sind deshalb nicht gesondert aufgeführt.

Aus der Abb. 3.44 geht hervor, daß die  $^{15}\text{N}$ -Substitution die Spinübergangskurve um ca. 2 K zu höherer Temperatur verschiebt ( $T_c(\text{2-pic}) \approx 78 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{2-pic-}^{15}\text{N}) \approx 80 \text{ K}$ ).

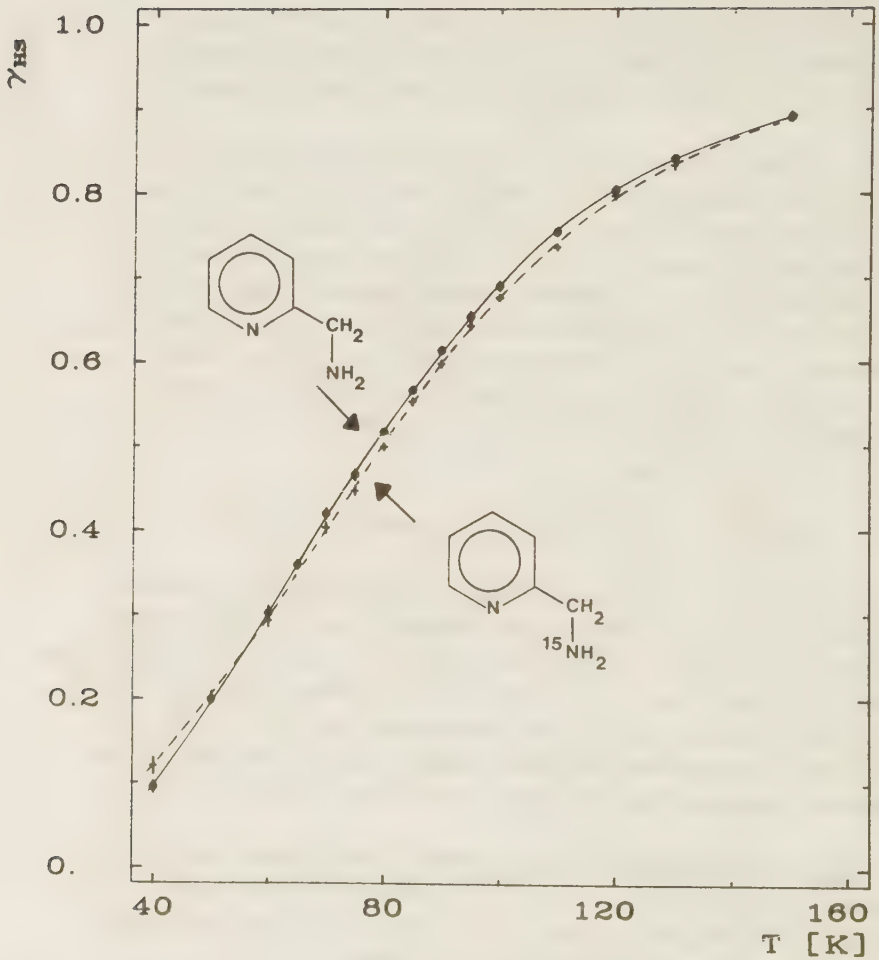


Abb. 3.44: Temperaturabhängigkeit der HS-Anteile (nicht dickenkorrigiert) von  $[Fe_xZn_{1-x}(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (●) und  $[Fe_xZn_{1-x}(2-pic-^{15}N)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  (+),  $x = 0,022$

Im reinen Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  lag die Temperaturerhöhung bei 1 - 2 K. Durch die Verdünnung ist also nahezu keine Veränderung eingetreten. Damit kann eindeutig ausgeschlossen werden, daß die Verschiebung durch  $^{15}\text{N}$ -Substitution auf irgendeine Beeinflussung der kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Eisenkomplexen zurückzuführen ist. Dagegen stellt die in Kap. 3.3.1 diskutierte Beeinflussung der Metall-Ligand-Schwingungsfrequenzen durch Massenerhöhung des Liganden einen rein intramolekularen Effekt dar, der unabhängig vom Verdünnungsgrad sein sollte.

Die Ergebnisse der Untersuchung des verdünnten Systems bestätigen somit die in Kap. 3.3.1 gegebene Interpretation des Spinübergangsverhaltens von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ .

ab. 3.22: Mössbauer-spektroskopisch bestimmte HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}$  (ohne Dickenkorrektur) der Systeme  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (a) und  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-}^{15}\text{N})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (b),  $x = 0,022$

| T/K | $\gamma_{\text{HS}}$ (a) | $\gamma_{\text{HS}}$ (b) |
|-----|--------------------------|--------------------------|
| 42  | 0,101(7)                 | -                        |
| 30  | 0,061(8)                 | 0,159(9)                 |
| 40  | 0,095(7)                 | 0,12(1)                  |
| 50  | 0,199(5)                 | 0,201(7)                 |
| 60  | 0,302(8)                 | 0,293(7)                 |
| 65  | 0,359(5)                 | -                        |
| 70  | 0,420(6)                 | 0,403(6)                 |
| 75  | 0,466(6)                 | 0,447(5)                 |
| 80  | 0,517(2)                 | 0,499(3)                 |
| 85  | 0,567(3)                 | 0,553(4)                 |
| 90  | 0,614(3)                 | 0,598(4)                 |
| 95  | 0,654(5)                 | 0,643(4)                 |
| 100 | 0,691(5)                 | 0,677(3)                 |
| 110 | 0,755(4)                 | 0,737(3)                 |
| 120 | 0,805(4)                 | 0,798(4)                 |
| 130 | 0,842(3)                 | 0,834(5)                 |
| 150 | 0,892(5)                 | 0,891(4)                 |
| 180 | 0,933(7)                 | 0,934(5)                 |
| 260 | 1                        | 1                        |

### 3.4.3 $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$ , $x = 0,029$

Der Spinübergang im System  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ( $x = 0,029$ ) wurde Mössbauer-spektroskopisch untersucht. In der Tab. 3.23 sind die Parameter der im Bereich von 4,2 bis 300 K aufgenommenen Spektren zusammengestellt. Die HS-Anteile sind dickenkorrigiert.

Ein Vergleich der Quadrupolaufspaltungen mit den bei  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,009$  bzw.  $0,042$ ) gemessenen Werten zeigt eine generell gute Übereinstimmung. Allerdings verringert die Deuterierung  $Q_{\text{HS}}$  um durchschnittlich etwa  $0,02 \text{ mm/s}$ , während  $Q_{\text{LS}}$  gleichzeitig um etwa  $0,01 \text{ mm/s}$  ansteigt. Eine ähnliche Feststellung wurde auch für den reinen Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  getroffen (siehe Kap. 3.3.4.1). Zwei Aspekte verdienen dabei besondere Beachtung:

- 1) Die anderen untersuchten isotonenmarkierten Systeme stimmen im Gegensatz zum vorliegenden Fall in den Quadrupolaufspaltungen ausgezeichnet mit dem Ausgangssystem  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  überein (siehe Kap. 3.3.1 bis 3.3.3). Es sei daran erinnert, daß sich das hier diskutierte System von den übrigen durch die Deuterierung des Wasserstoffbrückensystems unterscheidet.
- 2) Die gegenläufige Änderung von  $Q_{\text{HS}}$  und  $Q_{\text{LS}}$  weist auffallende Parallelen zum Verhalten dieser Parameter im Spinübergangsbereich von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  auf (siehe Kap. 3.2.1). Im letztgenannten Fall war bereits auf einen möglichen Zusammenhang mit den unterschiedlichen Vorzeichen der Feldgradienten bei HS- und LS-Zustand hingewiesen worden.

Tab. 3.23: Mössbauer-Parameter des Systems

$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ,  $x = 0,029$ ;

Daten der Mössbauer-Parameter in Einheiten von  $\text{mms}^{-1}$ .

| T/K | QSHS     | QSLs     | ISHS     | ISLS     | $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$ |
|-----|----------|----------|----------|----------|--------------------------------------|
| 4,2 | 2,45(4)  | 0,442(1) | 1,07(2)  | 0,540(1) | 0,021(4)                             |
| 14  | 2,46(6)  | 0,441(1) | 1,06(3)  | 0,540(1) | 0,016(4)                             |
| 30  | 2,5(1)   | 0,442(2) | 1,09(8)  | 0,539(1) | 0,011(4)                             |
| 40  | 2,52(9)  | 0,441(1) | 1,02(4)  | 0,538(1) | 0,010(5)                             |
| 50  | 2,54(2)  | 0,440(1) | 1,06(1)  | 0,538(1) | 0,029(4)                             |
| 60  | 2,54(1)  | 0,439(1) | 1,068(6) | 0,536(1) | 0,074(4)                             |
| 70  | 2,544(4) | 0,439(1) | 1,067(2) | 0,535(1) | 0,151(3)                             |
| 80  | 2,537(4) | 0,439(1) | 1,063(2) | 0,535(1) | 0,251(4)                             |
| 90  | 2,527(2) | 0,439(1) | 1,060(1) | 0,532(1) | 0,374(4)                             |
| 94  | 2,522(2) | 0,438(1) | 1,060(1) | 0,532(1) | 0,423(4)                             |
| 98  | 2,516(2) | 0,438(2) | 1,057(1) | 0,531(1) | 0,473(4)                             |
| 100 | 2,515(2) | 0,437(1) | 1,057(1) | 0,530(1) | 0,498(4)                             |
| 102 | 2,512(2) | 0,436(2) | 1,057(1) | 0,529(1) | 0,520(4)                             |
| 106 | 2,508(2) | 0,437(2) | 1,055(1) | 0,528(1) | 0,567(4)                             |
| 110 | 2,499(2) | 0,437(2) | 1,052(1) | 0,526(1) | 0,609(4)                             |
| 120 | 2,482(2) | 0,435(3) | 1,049(1) | 0,525(2) | 0,686(4)                             |
| 130 | 2,464(1) | 0,433(3) | 1,045(1) | 0,523(2) | 0,761(4)                             |
| 150 | 2,424(1) | 0,433(6) | 1,034(1) | 0,517(3) | 0,847(3)                             |
| 180 | 2,351(2) | 0,42(2)  | 1,018(1) | 0,50(1)  | 0,910(5)                             |
| 220 | 2,241(2) | 0,4(1)   | 0,995(1) | 0,5(1)   | 0,95(2)                              |
| 300 | 1,990(3) | -        | 0,939(2) | -        | 1                                    |

Beide Punkte zusammengenommen lassen es als denkbar erscheinen, daß die Deuterierung der Wasserstoffbrücken einen Einfluß auf den Gitterbeitrag des elektrischen Feldgradienten am Ort des Eisenkerns ausübt.

In der Abb. 3.45 ist  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  von  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ( $x = 0,029$ ) und  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,042$ ) gegen die Temperatur aufgetragen.

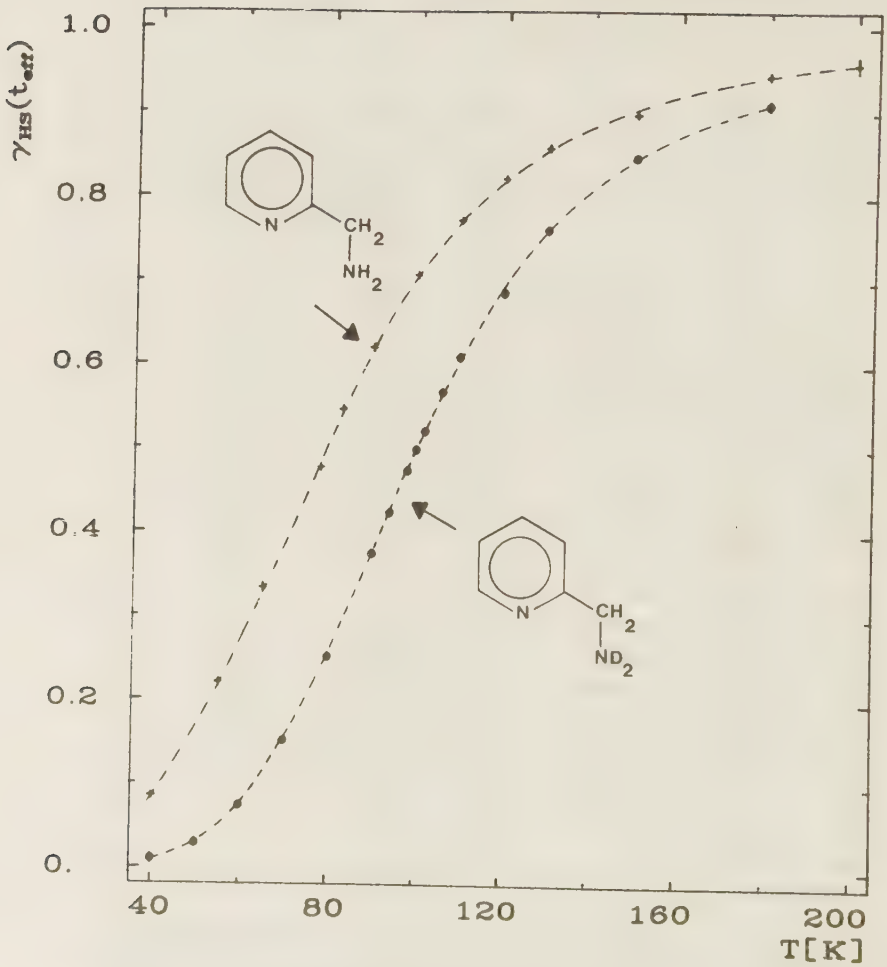


Abb. 3.45: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}(t_{\text{eff}})$  in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (+),  $x = 0,042$  und  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  (•),  $x = 0,029$

Die Deuterierung führt zu einer Erhöhung der Spinübergangstemperatur  $T_c$  um ca. 20 bis 21 K und übertrifft damit noch die im reinen System  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  gefundene Verschiebung um 4 bis 5 K. Im Gegensatz zu den analogen Komplexen mit  $x = 1,0$  ändert die Deuterierung in den verdünnten Systemen aber nicht die Steilheit des Spinübergangs: beide Kurven in Abb. 3.45 weisen bei  $T_c$  eine Steigung von  $0,012 \text{ K}^{-1}$  auf.

Aus dem klaren experimentellen Befund kann unmittelbar eine Schlußfolgerung gezogen werden:

Die im Vergleich zu anderen isotoopenmarkierten Systemen ungewöhnlich starke Verschiebung des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  kann nicht auf einer Beeinflussung der kooperativen Wechselwirkungen zwischen den Eisenkomplexen beruhen, da ein Effekt ähnlicher Größenordnung auch im stark verdünnten System gefunden wird.

Als Erklärung für das Spinübergangsverhalten dieses Systems bleiben somit nur zwei prinzipielle Möglichkeiten:

- 1) Es kann sich um einen rein intramolekularen Effekt handeln, der von der Verdünnung unabhängig ist (in Analogie zum  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austausch).
- 2) Die Deuterierung kann Eigenschaften des Gitters ändern, die den Spinübergang beeinflussen. Eine solche Veränderung könnte in ähnlicher Weise den reinen Eisenkomplex wie auch die Zinkmatrix betreffen.

Bei Punkt 1 kann aufgrund der anderen beobachteten Isotopeneffekte die Änderung intramolekularer Schwingungen als alleinige Ursache des Phänomens ausgeschlossen werden. Bei Punkt 2 kann eine Änderung des Kompressionsmoduls aufgrund



der Auswertung der Debye-Waller-Faktoren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ebenfalls ausgeschlossen werden.

Denkbar ist dagegen die Beeinflussung des Spinübergangsverhaltens durch Änderungen der elektrostatischen Gittereigenschaften in den Wasserstoffbrücken. Bereits in Kap. 3.3.4.4 war auf die Möglichkeit hingewiesen worden, daß auf diesem Wege Ladungsdichteänderungen an den Stickstoffatomen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen induziert werden könnten, die unmittelbar die relative Stabilität der beiden Spinzustände beeinflussen würden. Ein interessanter Hinweis auf Änderungen der elektrostatischen Gittereigenschaften ergibt sich auch aus den oben diskutierten Einflüssen der Deuterierung auf die Quadrupolaufspaltungen.

3.5 Deuterierungseffekte beim Solvatmolekül im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CD}_3\text{OH}$ )

3.5.1  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$

Mikami und Konno /MIK 80/ fanden bei der Röntgenstrukturanalyse des  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  Hinweise auf eine temperaturabhängige Lageunordnung des Ethanol's im Kristallgitter. Sie folgerten aus ihren Meßwerten, daß für die  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe drei Orientierungen erlaubt sind, die bei Raumtemperatur etwa gleich besetzt sind. Mit sinkender Temperatur friert das Ethanol zunehmend in der günstigsten Position ein. Unterhalb von etwa 150 K ist praktisch nur noch die dem Energieminimum entsprechende Orientierung besetzt.

Die Autoren äußerten die Vermutung, daß die Besetzung der Vorzugsorientierung den Spinübergang auslösen könne. Die Schwingung des Ethanol's in den drei Potentialmulden sollte auf eine Deuterierung des bewegten Molekülteils reagieren: Im Vergleich zu  $C_2H_5OH$  hat  $C_2D_5OH$  eine niedrigere Schwingungsfrequenz innerhalb der Potentialmulden und muß somit eine höhere Aktivierungsenergie zur Überwindung der Potentialschwellen aufbringen. Bei  $C_2D_5OH$  sollte deshalb das Einfrieren in der energetisch günstigsten Orientierung bei etwas höherer Temperatur als bei  $C_2H_5OH$  erfolgen. Nach den Vorstellungen von Mikami und Konno müßte der Spinübergang dadurch ebenfalls zu höherer Temperatur verschoben werden. Eine unmittelbare Beeinflussung des Wasserstoffbrückensystems durch die Deuterierung der Alkylgruppe ist bei diesem Experiment ausgeschlossen. Indirekte Einflüsse sind jedoch möglich.

In der Tab. 3.24 sind die Mössbauer-Parameter und HS-Anteile des Systems  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot C_2D_5OH$  in Abhängigkeit von der Meßtemperatur zusammengestellt. Die Linienlagen stimmen ausgezeichnet mit denen der Verbindung  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot C_2H_5OH$  überein. Die HS-Anteile (ohne Dickenkorrektur) der beiden Komplexe sind in Abb. 3.46 gegen die Temperatur aufgetragen.

Obwohl bei  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot C_2D_5OH$  nicht so viele Meßpunkte wie bei  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot C_2H_5OH$  vorliegen, geht dennoch aus den Kurven klar hervor, daß durch die Deuterierung der Spinübergang um ca. 1 K zu höherer Temperatur verschoben ist.

Der gefundene Effekt ist somit in Einklang mit den Vorstellungen von Mikami und Konno. Ob die Verschiebung des Spinübergangs um 1 K aber tatsächlich mit einer entsprechenden

Tab. 3.24: Mössbauer-Parameter, Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung des HS- bzw. LS-Zustands ( $Q_{\text{HS}}$  bzw.  $Q_{\text{LS}}$  und  $I_{\text{HS}}$  bzw.  $I_{\text{LS}}$ ) sowie HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  (ohne Dickenkorrektur) von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$  als Funktion der Temperatur (QS und IS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen)

| T/K | $Q_{\text{HS}}$ | $Q_{\text{LS}}$ | $I_{\text{HS}}$ | $I_{\text{LS}}$ | $\gamma_{\text{HS}}$ |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 78  | 2,58(9)         | 0,404(1)        | 1,03(5)         | 0,530(1)        | 0,009(3)             |
| 90  | 2,60(2)         | 0,400(1)        | 1,04(1)         | 0,526(1)        | 0,028(3)             |
| 100 | 2,559(7)        | 0,393(1)        | 1,049(4)        | 0,524(1)        | 0,076(3)             |
| 105 | 2,553(4)        | 0,399(1)        | 1,045(2)        | 0,523(1)        | 0,123(4)             |
| 110 | 2,537(3)        | 0,400(1)        | 1,042(1)        | 0,524(1)        | 0,199(3)             |
| 115 | 2,538(1)        | 0,406(1)        | 1,044(1)        | 0,523(1)        | 0,402(4)             |
| 120 | 2,521(1)        | 0,407(1)        | 1,042(5)        | 0,521(1)        | 0,484(3)             |
| 125 | 2,492(1)        | 0,423(3)        | 1,039(6)        | 0,523(2)        | 0,739(3)             |
| 130 | 2,474(1)        | 0,422(3)        | 1,037(4)        | 0,523(2)        | 0,813(4)             |
| 135 | 2,466(1)        | 0,423(5)        | 1,035(5)        | 0,523(3)        | 0,856(3)             |
| 140 | 2,457(1)        | 0,425(6)        | 1,034(1)        | 0,520(3)        | 0,881(3)             |
| 160 | 2,409(1)        | 0,42(1)         | 1,023(5)        | 0,514(7)        | 0,932(4)             |
| 180 | 2,358(1)        | 0,40(2)         | 1,012(1)        | 0,50(2)         | 0,957(5)             |
| 220 | 2,245(1)        | 0,3(1)          | 0,990(5)        | 0,5(1)          | 0,98(1)              |
| 260 | 2,117(2)        | -               | 0,963(8)        | -               | 1                    |

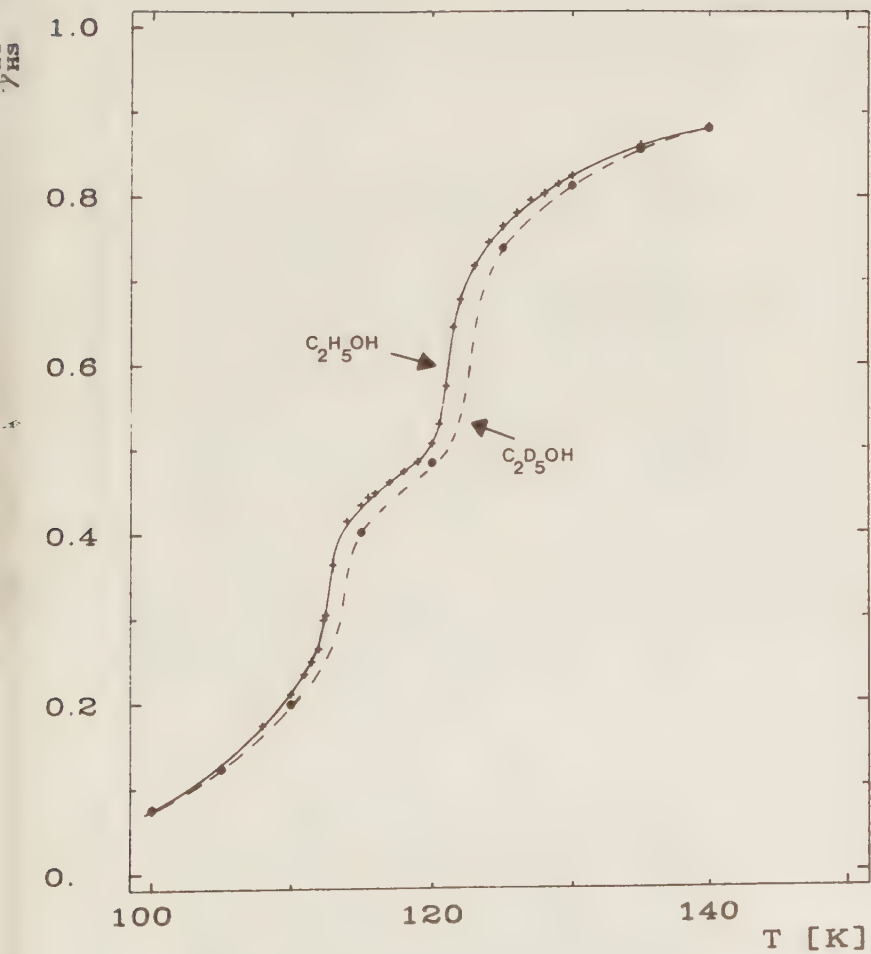


Abb. 3.46: Vergleich der Spinübergänge (HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  ohne Dickenkorrektur) in  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot Sol$ :

(+) Sol =  $C_2H_5OH$

(•) Sol =  $C_2D_5OH$

Temperaturerhöhung des Einfriervorgangs gekoppelt ist, kann aus den hier vorliegenden Messungen allein nicht gefolgert werden. Zur Absicherung der Hypothese sind deshalb genauere Untersuchungen der Ethanol-Bewegung (mit bzw. ohne Deuterium) als Funktion der Temperatur nötig.

### 3.5.2 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ ( $\text{Sol} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{CD}_3\text{OH}$ )

Der Austausch von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  gegen  $\text{CH}_3\text{OH}$  führt bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zu einer starken Erhöhung der Übergangstemperatur bei gleichzeitiger Abflachung des Übergangs /SOR 77/ADL 84/. Für den Komplex liegen temperaturabhängige Röntgenstrukturdaten vor /KAT 79/. Wenn gleich die beiden Komplexe  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  (mit  $\text{Sol} = \text{EtOH}, \text{MeOH}$ ) in verschiedenen Raumgruppen kristallisieren ( $\text{P2}_1/\text{c}$  bzw.  $\text{Pbna}$ ), sind ihre Strukturen im Detail doch sehr ähnlich, insbesondere im Hinblick auf das Wasserstoffbrückensystem. Bei höheren Temperaturen kann von einer starken thermischen Bewegung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Methanols ausgegangen werden. Es liegen aber keine Hinweise auf Ordnungs-Unordnungs-Übergänge in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  vor /KAT 79/.

Mit der im folgenden dargelegten Untersuchung sollte geprüft werden, ob der Austausch von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegen  $\text{CD}_3\text{OH}$  auch bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  - ähnlich wie beim entsprechenden Ethanol-Solvat - den Spinübergang beeinflusst.

Die Mössbauer-Parameter von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CD}_3\text{OH}$  sind in den Tabellen 3.25 bzw. 3.26 als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Die HS-Anteile  $\gamma_{\text{HS}}$  sind nicht dickenkorrigiert.

Tab. 3.25: Mössbauer-Parameter, Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung des HS- bzw. LS-Zustands ( $QS_{HS}$  bzw.  $QS_{LS}$  und  $IS_{HS}$  bzw.  $IS_{LS}$ ) sowie HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  (ohne Dickenkorrektur) von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot CH_3OH$  (QS und IS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen)

| T/K | $QS_{HS}$ | $QS_{LS}$ | $IS_{HS}$ | $IS_{LS}$ | $\gamma_{HS}$ |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| 90  | 2,56(9)   | 0,394(1)  | 1,04(5)   | 0,530(1)  | 0,014(4)      |
| 110 | 2,55(1)   | 0,395(1)  | 1,045(7)  | 0,527(1)  | 0,043(3)      |
| 120 | 2,530(9)  | 0,396(1)  | 1,040(4)  | 0,524(1)  | 0,093(3)      |
| 125 | 2,521(8)  | 0,397(1)  | 1,040(4)  | 0,523(1)  | 0,129(4)      |
| 130 | 2,510(5)  | 0,397(1)  | 1,037(2)  | 0,522(1)  | 0,176(4)      |
| 135 | 2,497(3)  | 0,397(1)  | 1,035(1)  | 0,521(1)  | 0,235(3)      |
| 140 | 2,481(2)  | 0,398(1)  | 1,032(1)  | 0,519(1)  | 0,304(4)      |
| 145 | 2,466(2)  | 0,399(1)  | 1,031(1)  | 0,518(1)  | 0,384(3)      |
| 150 | 2,449(2)  | 0,398(2)  | 1,029(1)  | 0,517(1)  | 0,466(3)      |
| 155 | 2,433(2)  | 0,399(2)  | 1,026(1)  | 0,402(1)  | 0,541(3)      |
| 160 | 2,416(2)  | 0,400(3)  | 1,023(1)  | 0,514(2)  | 0,609(3)      |
| 165 | 2,401(2)  | 0,401(4)  | 1,021(1)  | 0,513(2)  | 0,669(4)      |
| 170 | 2,383(2)  | 0,399(5)  | 1,018(1)  | 0,512(3)  | 0,724(5)      |
| 200 | 2,282(1)  | 0,38(2)   | 1,002(1)  | 0,49(1)   | 0,874(8)      |
| 220 | 2,209(3)  | 0,3(1)    | 0,991(1)  | 0,4(2)    | 0,91(6)       |
| 260 | 2,052(3)  | -         | 0,965(2)  | -         | 1             |
| 300 | 1,927(2)  | -         | 0,936(1)  | -         | 1             |

Tab. 3.26: Mössbauer-Parameter, Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung des HS- bzw. LS-Zustands ( $QS_{HS}$  bzw.  $QS_{LS}$  und  $IS_{HS}$  bzw.  $IS_{LS}$ ) sowie HS-Anteil  $\gamma_{HS}$  (ohne Dickenkorrektur) von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot CD_3OH$  (QS und IS in mm/s, IS relativ zu natürlichem Eisen)

| T/K | $QS_{HS}$ | $QS_{LS}$ | $IS_{HS}$ | $IS_{LS}$ | $\gamma_{HS}$ |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| 78  | 2,56(7)   | 0,390(1)  | 1,06(3)   | 0,531(1)  | 0,023(3)      |
| 110 | 2,56(1)   | 0,391(1)  | 1,049(6)  | 0,526(1)  | 0,067(4)      |
| 120 | 2,543(5)  | 0,391(1)  | 1,043(3)  | 0,523(1)  | 0,119(4)      |
| 130 | 2,519(3)  | 0,392(1)  | 1,039(2)  | 0,520(1)  | 0,203(3)      |
| 140 | 2,491(2)  | 0,393(1)  | 1,033(1)  | 0,517(1)  | 0,317(3)      |
| 150 | 2,461(2)  | 0,393(2)  | 1,029(1)  | 0,515(1)  | 0,448(3)      |
| 160 | 2,427(1)  | 0,396(2)  | 1,023(1)  | 0,512(1)  | 0,565(3)      |
| 170 | 2,395(1)  | 0,396(2)  | 1,019(1)  | 0,508(2)  | 0,668(3)      |
| 180 | 2,359(2)  | 0,399(5)  | 1,013(1)  | 0,504(3)  | 0,745(4)      |
| 190 | 2,327(2)  | 0,403(7)  | 1,008(1)  | 0,502(5)  | 0,797(5)      |
| 200 | 2,292(2)  | 0,40(1)   | 1,002(1)  | 0,493(9)  | 0,842(8)      |
| 220 | 2,220(2)  | 0,39(4)   | 0,991(1)  | 0,46(5)   | 0,89(3)       |
| 260 | 2,061(3)  | 0,6(2)    | 0,963(2)  | 0,3(2)    | 0,94(4)       |
| 300 | 1,940(2)  | -         | 0,937(1)  | -         | 1             |

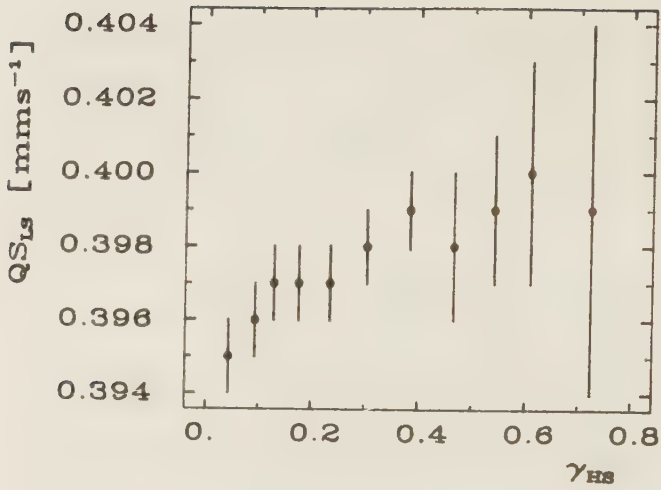


Abb. 3.47: Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts ( $QS_{\text{LS}}$ ) als Funktion des HS-Anteils  $\gamma_{\text{HS}}$  im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

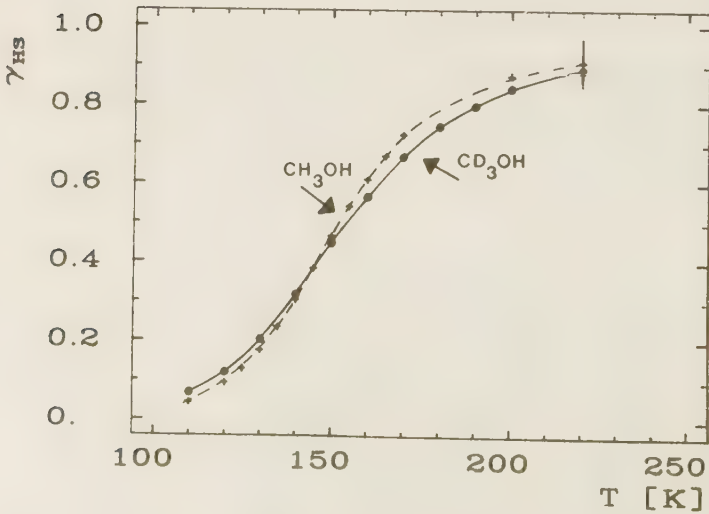


Abb. 3.48: Vergleich der Spinübergänge (HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  ohne Dickenkorrektur) in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ :  
 (+) Sol =  $\text{CH}_3\text{OH}$   
 (•) Sol =  $\text{CD}_3\text{OH}$

In der Abb. 3.47 ist die Quadrupolaufspaltung des LS-Dubletts von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  gegen den HS-Anteil aufgetragen. Ähnlich wie in allen anderen konzentrierten Systemen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, zeigt sich auch hier ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen  $Q_{\text{LS}}$  und  $\gamma_{\text{HS}}$ .

In der Abb. 3.48 sind die Spinübergänge der beiden untersuchten Systeme aufgetragen. Wie im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$  ist bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CD}_3\text{OH}$  eine geringfügige Erhöhung der Übergangstemperatur um etwa 1 - 2 K festzustellen. Insbesondere fällt hier aber eine spürbare Abflachung des Spinübergangs als Folge des  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OH}$ -Austauschs auf.

Dieses Ergebnis ist in Einklang mit Messungen von Sudheimer /SUD 76/ an  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CD}_3\text{OD}$ , bei denen sich neben der deutlichen Erhöhung der Spinübergangstemperatur als Folge der Deuterierung der  $\text{NH}_2/\text{OH}$ -Gruppe /GÜT 80/ eine ausgeprägte Abflachung des Spinübergangs zeigte.





#### IV. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

##### DER ERGEBNISSE

#### 4. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Messungen an unterschiedlichen Spinübergangssystemen durchgeführt, deren Resultate in den zurückliegenden Kapiteln ausführlich diskutiert worden sind.

Im nun folgenden, abschließenden Kapitel soll ein Gesamtüberblick gegeben und eine zusammenfassende Bewertung der erhaltenen Ergebnisse vorgelegt werden.

##### 4.1 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

- 1) Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zeigt einen Spinübergang ( $T_c \approx 120 \text{ K}$ ) mit einem ungewöhnlichen Plateau zwischen 40 und 50 % HS-Anteil. Mechanische Bearbeitung wie auch Fremdionen im Gitter führen zur Abflachung des Übergangs und zur Verschmierung der Stufenstruktur.

Isotopensubstitutionen, die sich lediglich auf die Masse der Liganden auswirken, ändern die Spinübergangstemperatur durch Parallelverschiebung des Übergangs unter Einschluß der Stufe. Wird dagegen - wie im Fall des deuterierten Komplexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  - von einem H/D-Austausch auch das Wasserstoffbrückensystem im Kristall berührt, findet man einen deutlich flacheren und stark zu höherer Temperatur verschobenen Übergang. Die Stufenstruktur ist in diesem Fall nur noch andeutungsweise erkennbar.

- 2) Starke Verdünnung des Eisenkomplexes im isomorphen Gitter des analogen Zinkkomplexes führt zu folgenden Veränderungen:
  - völliges Verschwinden der Stufe,
  - wesentlich geringere Steilheit der Übergangskurve,
  - starke Erniedrigung der Übergangstemperatur.

In den untersuchten Fällen hängt die Isotopieverschiebung der Übergangstemperatur nur unwesentlich vom Verdünnungsgrad ab.

Im Gegensatz zu den reinen Systemen sind die Spinübergangskurven in  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  ( $x < 0,05$ ) lediglich parallel verschoben.

- 3) Der stark bzw. schwach ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltungen des HS- bzw. LS-Dubletts ( $Q_{\text{HS}}$  bzw.  $Q_{\text{LS}}$ ) ist in allen untersuchten reinen Spinübergangssystemen eine deutliche Abhängigkeit vom HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  überlagert.  $Q_{\text{LS}}$  ist dabei über einen weiten Bereich eine näherungsweise lineare Funktion von  $\gamma_{\text{HS}}$ .

Bei starker Verdünnung verschwindet die Abhängigkeit vom HS-Anteil, während die Temperaturabhängigkeit bestehen bleibt.

- 4) Die Kombination von Mössbauer-Spektroskopie und Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , daß die Debye-Waller-Faktoren von HS- und LS-Zustand in sehr guter Näherung übereinstimmen. Sie können deshalb durch einen gemeinsamen, temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktor  $f_{\text{G}}(T)$  charakterisiert werden. Für mehrere der untersuchten Verbindungen wurde  $f_{\text{G}}(T)$  und daraus der Kompressionsmodul  $K(T)$  berechnet. Dabei ergab sich:

- Die Kompressibilität der verschiedenen Verbindungen ist sehr ähnlich.

- Die Stufe im Übergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ist mit einer signifikanten Verringerung des Kompressionsmoduls gekoppelt. Ebenso wie die Stufe selbst reagiert auch die Anomalie in K empfindlich auf Störungen des Kristallgitters sowie auf die Deuterierung des Wasserstoffbrückensystems.
  - 5) Die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung des HS-Dubletts ( $\text{IS}_{\text{HS}}$ ) zeigt keine auffälligen Merkmale. Dagegen tritt beim LS-Dublett in den Systemen, die eine ausgeprägte Stufe aufweisen, im entsprechenden Temperaturbereich ein geringer, aber einwandfrei meßbarer Anstieg der Isomerieverschiebung auf. Dieser Anstieg läuft dem quadratischen Dopp-  
lereffekt entgegen.
  - 6) Sowohl bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als auch bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  spiegelt der Verlauf der spezifischen Wärme die charakteristischen Eigenarten des jeweiligen Spinübergangs wider. Aus  $C_p(T)$  wurden die Enthalpie- und Entropieänderungen des Systems im Verlauf des Spinübergangs ermittelt. Dabei zeigte sich, daß bei beiden Komplexen Enthalpie- und Entropieverlauf entscheidend vom HS-Anteil bestimmt werden.
- Es wurden keine Hinweise auf energetische Änderungen infolge kristallographischer Phasenübergänge gefunden.
- 7) Eine Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei ca. 113 K ergab, daß sich zumindest bei dieser Temperatur die Kristallstruktur im wesentlichen als gewichteter Mittelwert aus den Strukturen des reinen HS- und LS-Zustands beschreiben läßt.
  - 8) Die Raumtemperatur - FIR - Spektren der Komplexe vom Typ  $[\text{FeL}_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{L} = \text{2-pic}, \text{2-pic-}^{15}\text{N}, \text{2-pic-CD}_2, \text{2-pic-pyD}_3$  und  $\text{Sol} = \text{EtOH}, \text{2-pic-ND}_2$  und  $\text{Sol} = \text{EtOD}$ ) lassen die zu erwartenden niederfrequenten Bandenverschiebungen als Folge

des Isotopenaustauschs erkennen. Es zeigt sich jedoch auch, daß die im Ferninfrarotbereich auftretenden Schwingungen stark gekoppelt sind, was eine eindeutige Bandenzuordnung ohne Normalkoordinatenanalyse ausschließt.

- 9) Der Austausch von  $C_2H_5OH$  gegen  $C_2D_5OH$  im System  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$  führt zu einer Parallelverschiebung des Übergangs.  $T_c$  ist um etwa 1 K erhöht.

Der Ersatz von  $EtOH$  durch  $MeOH$  erhöht - wie schon früher beobachtet /SOR 77/ - die Spinübergangstemperatur um ca. 30 K. Gleichzeitig wird die Übergangskurve deutlich flacher. Eine Stufenstruktur ist nicht mehr erkennbar.

Der Austausch von  $CH_3OH$  gegen  $CD_3OH$  führt zu einer weiteren Abflachung des Spinübergangs sowie zu einer geringfügigen Erhöhung der Übergangstemperatur.

#### 4.2. Diskussion der Ergebnisse

Eines der auffälligsten Ergebnisse dieser Arbeit ist die Feststellung einer Stufe im Spinübergang von  $[Fe(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$ . Obwohl der Komplex mit unterschiedlichen Methoden schon häufig untersucht wurde (siehe Kap. 1.2), ist diese Anomalie bisher stets übersehen worden. Ein Grund dafür liegt sicher in der ausgeprägten Empfindlichkeit von Spinübergängen gegenüber Präparationseffekten. Diese Tatsache wurde bei früheren Untersuchungen von Spinübergangssystemen nicht berücksichtigt. Erst in neuerer Zeit wurden Arbeiten publiziert, aus denen hervorgeht, daß Spinübergänge in Festkörpern empfindlich auf mechanische Bearbeitung der Kristalle reagieren /HAD 81/MÜL 82/. Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen die Bedeutung dieses Aspektes. Zu den Störeinflüssen zählen ferner auch Dotierungen mit Fremdionen (siehe Kap. 3.2.3.2 und /MÜL 82/).

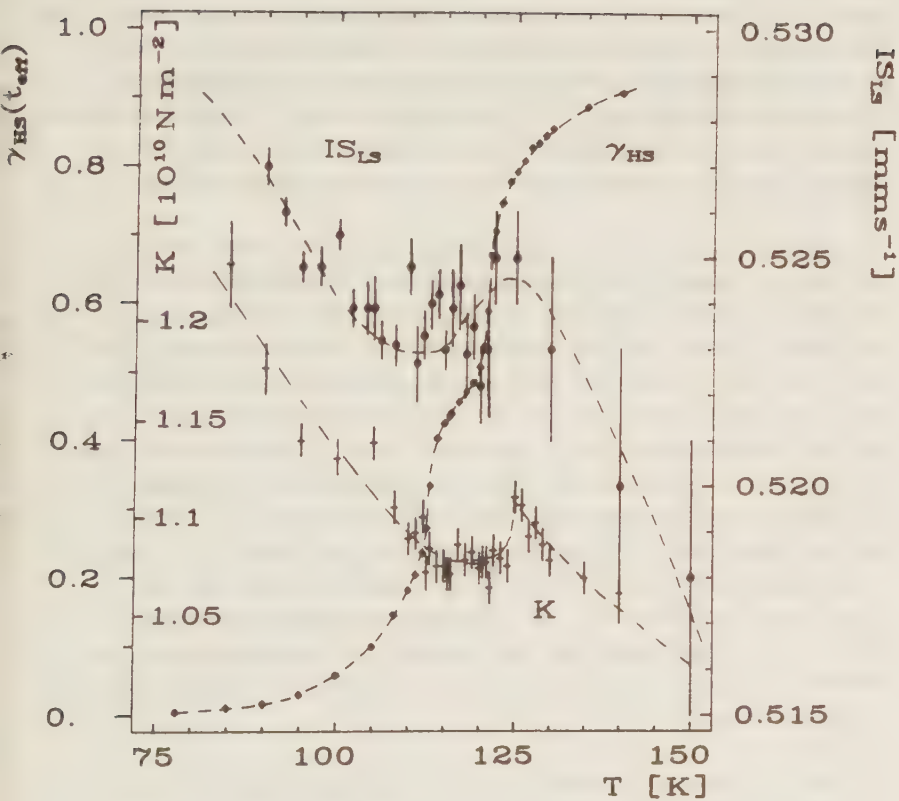
Aus den Beobachtungen geht hervor, daß an gestörten Kristallen eine zuverlässige Messung von Spinübergängen nicht möglich ist. Es ist deshalb zu vermuten, daß zahlreiche Ergebnisse früherer Untersuchungen, bei denen dieser Tatsache nicht Rechnung getragen wurde, revidiert werden müssen.

Die Untersuchung der isotopensubstituierten Komplexe ergab interessante Hinweise zum Verhalten der Stufe bei Verschiebung des Spinübergangs. Aus den Ergebnissen folgt eindeutig, daß zumindest bei Verschiebungen von 1 - 2 K infolge von Änderungen intramolekularer Schwingungen die Lage der Stufe nur durch einen bestimmten HS-Anteil im Gitter und nicht durch eine bestimmte Temperatur definiert wird.

Es liegt hier also eine Art "Selbst-Behinderung" des Spinübergangs vor, vermutlich aufgrund von Änderungen im Kristallgitter, die bei Erreichen eines HS-Anteils von rund 40 % ausgelöst werden. Bei etwa 50 % HS-Anteil wird die Behinderung aufgehoben, was einen steilen Anstieg des HS-Anteils zur Folge hat.

Weitere Untersuchungen lieferten Hinweise auf die Ursache dieses Phänomens:

- Im Bereich des Plateaus nimmt der Kompressionsmodul  $K$  des Kristallgitters um 2 - 3 % ab.
- Die Isomerieverschiebung des LS-Zustands ( $IS_{LS}$ ) weist im Bereich des Plateaus signifikante Abweichungen von der normalen Temperaturabhängigkeit auf.
- Die Anomalien in  $K$  und  $IS_{LS}$  sind eng mit dem Auftreten des Plateaus verknüpft (siehe Abb. 3.49).
- Die Röntgenstrukturuntersuchung bei 113 K sowie die  $C_p$ -Messung zwischen 100 und 130 K ergaben keine Hinweise auf einen kristallographischen Phasenübergang im Spinübergangsbereich.



ab. 3.49: HS-Anteil  $\gamma_{HS}(t_{eff})$  (♦), Isomerieverschiebung des LS-Dubletts  $IS_{LS}$  (●) und Kompressionsmodul  $K$  (+) im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  als Funktion der Temperatur



Bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  besteht somit eine enge Korrelation zwischen den elastischen Eigenschaften des Kristallgitters und dem Verlauf des Spinübergangs. Diese Schlußfolgerung ist deshalb besonders interessant, weil die kooperativen Effekte beim Spinübergang in Festkörpern nach einem kürzlich publizierten Modell /SPI 82/MEI 84/ADL 84/ auf langreichweitige elastische Wechselwirkungen zurückgeführt werden können ("Gitterausdehnungsmodell"). Das Modell wird in /MEI 84/ und /ADL 84/ ausführlich diskutiert. An dieser Stelle sollen deshalb nur die wesentlichen Punkte kurz genannt werden.

Das Kristallgitter eines Spinübergangssystems wird nach diesen Vorstellungen als ein homogenes und isotropes Medium behandelt, dessen elastische Eigenschaften durch den Kompressionsmodul  $K$  und die Poissonkonstante  $\sigma$  charakterisiert werden. Die Moleküle im HS- bzw. LS-Zustand und im allgemeinen Fall auch noch die Komplexe des inerten Wirtsgitters (M) werden als Defektstellen in Form harter Kugeln mit den Volumina  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  und  $V_{\text{M}}$  betrachtet, die in das elastische Medium eingebettet sind. Wenn die elastische Energie des Gitters für ein bestimmtes (fiktives) Volumen  $V_0$  minimal wird und im allgemeinen  $V_0 \neq V_i$  ( $i = \text{HS}, \text{LS}, \text{M}$ ) ist, kommt es zu elastischen Spannungen, die eine Volumenänderung des Kristalls zur Folge haben und den Verlauf des Spinübergangs beeinflussen. Dabei lassen sich drei Beiträge zur freien Energie unterscheiden:

- a) der Gitterbeitrag infolge einer homogenen Verteilung von Defekten im isotropen elastischen Medium unter Berücksichtigung der thermischen Gitterausdehnung,
  - b) der rein intramolekulare Energiebeitrag
- und
- c) die Mischungsentropie.

Der erstgenannte Energiebeitrag läßt sich weiter unterteilen in die elastische Selbstenergie und die Wechselwirkung der Defekte untereinander über den sog. Bilddruck. Auf den letztgenannten Beitrag sind nach diesem Modell die kooperativen Effekte beim Spinübergang zurückzuführen.

Für den unter a genannten Gitterbeitrag ergibt sich pro Eisenkomplexmolekül:

$$f_G = [\Delta F_S + 2 \Gamma' x q - 2 F_O \delta^G(T)] \gamma_{HS} - \Gamma' x \gamma_{HS}^2 \quad (4.1)$$

mit

$$F_O = \frac{K}{2} (\gamma_O - 1) (V_{HS} - V_{LS}) \quad (4.2)$$

$$\gamma_O = 3 \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \quad (4.3)$$

$$\Delta F_S = F_O \left[ \frac{V_{HS} - V_{LS}}{V_O} - 2 \gamma_O \frac{V_M - V_O}{V_C} - 2 \right] \quad (4.4)$$

$V_C$  = mittleres Kristallvolumen pro Komplexmolekül

$x$  = Eisenanteil im Mischkristall

$$q = \frac{V_M - V_{LS}}{V_{HS} - V_{LS}} \quad (4.5)$$

$$\Gamma' = K \gamma_O (\gamma_O - 1) (V_{HS} - V_{LS})^2 / 2 V_C \quad (4.6)$$

$$\delta^G(T) = \gamma^G [U_{vib}^G(T) - U_{vib}^G(0)] / K V_C(0) \quad (4.7)$$

$U_{vib}^G(T)$  = auf ein Molekül bezogene Schwingungsenergie des Gitters bei der Temperatur T

$\gamma^G$  = Grüneisenkonstante

In einer genaueren Betrachtung muß noch die Abhängigkeit von  $K$  sowohl von  $T$  als auch von  $\gamma_{HS}$  berücksichtigt werden /MEI 84/.

Der erste Term in Gl. 4.1 ist proportional zu  $\gamma_{HS}$  und als elastische Selbstenergie zu interpretieren. Er liefert einen temperatur- und eisenkonzentrationsabhängigen Beitrag zum effektiven HS-LS-Abstand. Der zweite, zu  $\gamma_{HS}^2$  proportionale Term ist die Folge des Bilddrucks und beschreibt eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Eisenkomplexen. Für  $x \rightarrow 0$  verschwindet dieser Term.

Meißner /MEI 84/ und Adler /ADL 84/ konnten zeigen, daß dieses Modell bei Anwendung auf Mischkristallreihen des Systems  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 * \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{EtOH}, \text{EtOD}, \text{MeOH}, \text{MeOD}$ ) eine konsistente Beschreibung der experimentellen Ergebnisse ermöglicht. Es zeigte sich allerdings auch, daß die Auswertung zu unrealistisch großen Kompressionsmoduln führt. Setzt man umgekehrt die in der vorliegenden Arbeit aus dem Mössbauer-Resonanzeffekt bestimmten Werte von  $K$  in die o.a. Beziehungen ein, können nur noch etwa 20 % der Wechselwirkung zwischen den Komplexen erklärt werden.

Das Modell liefert auch keine Erklärung für das beobachtete Plateau im Übergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 * \text{EtOH}$ , wengleich Meißner /MEI 84/ zeigen konnte, daß eine solche Struktur bei geeignet gewählter Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom HS-Anteil simuliert werden kann.

Angesichts dieser noch ungelösten Probleme ist es deshalb von besonderer Bedeutung, daß in der vorliegenden Arbeit erstmals experimentell und unabhängig von Auswertungen im Rahmen eines bestimmten Modells gezeigt werden konnte, daß es zumindest im System  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 * \text{EtOH}$  einen direkten Zusammenhang zwischen den Details des Spinübergangs und der Kompressibilität des Kristallgitters gibt.

Nach allen vorliegenden Ergebnissen ist dabei kein kristallographischer Phasenübergang beteiligt. Ob die Aufweichung des Gitters ursächlich mit der beobachteten drastischen Intensitätsabnahme einiger Röntgenreflexe (siehe Kap. 2.3.4) gekoppelt ist und beides auf das Auftreten von "soft modes" zurückzuführen ist, kann ohne zusätzliche Messungen nicht zuverlässig gesagt werden. Die Aufnahme von Ramanspektren, Neutronenbeugungsuntersuchungen sowie die direkte Bestimmung der Kompressibilität durch Ultraschall-Puls-Echo-Messungen (vergl. /MEI 84/) könnten nähere Aufschlüsse bringen.

Während der enge Zusammenhang zwischen dem Spinübergangsverhalten und der Kompressibilität des Kristalls quantitativ formuliert und experimentell nachweisbar ist, erscheint die Annahme des o.g. Modells, die Komplexe könnten als starre Kugeln betrachtet werden, im Licht der Ergebnisse dieser Arbeit problematisch.

Bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  weist die Isomerieverschiebung des LS-Zustands bei Überschreiten der Spinübergangstemperatur einen signifikanten Anstieg auf, der anscheinend an das Auftreten des Plateaus gekoppelt ist. Dieser Zusammenhang könnte durch eine Serie sehr genauer Messungen an geringfügig durch Metalledotierung gestörten Kristallen noch weiter abgesichert werden. Dafür würde sich die Mischkristallserie  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $1 \geq x \geq 0,75$ ) anbieten, bei der mit steigendem Zinkanteil das Plateau im Übergang des reinen Komplexes allmählich verschwindet /KÖH 82b/.

In Kap. 3.3.2 wurde ausführlich dargelegt, daß der beobachtete Anstieg der Isomerieverschiebung nicht auf eine Änderung des Gitterschwingungsspektrums, sondern nur auf eine Beeinflussung der intramolekularen Schwingungen und/oder der Elektronendichte am Eisenkern der LS-Komplexe zurückzuführen sein kann. Es ist sehr wahrscheinlich, daß beide

Effekte gekoppelt sind. Wenngleich die vorliegenden Daten über deren relative Beiträge keinen Aufschluß geben, kann dennoch davon ausgegangen werden, daß die Anomalie der Isomerieverschiebung mit einer Änderung intramolekularer, vibronischer Energieniveaus des LS-Zustands zusammenhängt.

Es besteht offenbar ferner eine Kopplung mit dem Auftreten der Stufe im Spinübergang, die ihrerseits wiederum vom HS-Anteil bestimmt wird (s.o.). Somit sind die intramolekularen Energieniveaus des LS-Komplexes vom HS-Anteil des Gitters abhängig.

Im oben erläuterten "Gitterausdehnungsmodell" ist die Differenz der freien Energien zwischen HS- und LS-Zustand eine Funktion des HS-Anteils im Kristall (siehe Gl. 4.1 - 4.7). Die Stärke dieser Abhängigkeit wird von den elastischen Eigenschaften des Gitters bestimmt. Der eben diskutierte Einfluß des HS-Anteils auf die intramolekularen LS-Energieniveaus stellt eine zusätzliche Wechselwirkung dar, die bislang im Modell nicht berücksichtigt wird.

Ob die mit einer Verschiebung vibronischer Niveaus sicher gekoppelte Volumenänderung des LS-Komplexes (siehe Kap. 3.3.2) ausreicht, um gemäß den Gln. 4.2 und 4.4 - 4.6 einen signifikanten Wechselwirkungsbeitrag zu liefern, kann aus den vorliegenden Daten nicht zuverlässig abgeschätzt werden.

Über die physikalischen Ursachen der diskutierten Effekte kann derzeit noch nicht Genaues gesagt werden. Folgende Hypothese könnte die Beobachtungen jedoch erklären:

Wie in Kap. 3.3.4.4 ausführlich erläutert wurde, führt die Bildung einer Wasserstoffbrücke zu Ladungsdichteänderungen bei den beteiligten Atomen. Ein kooperativer Positionswechsel der Wasserstoffatome im Brückensystem wäre einerseits

mit einer kurzfristigen Abnahme des Kompressionsmoduls ("soft mode", s.o.) verbunden /KIT 73/HEL 76/RAO 78/ andererseits hätte er einen Einfluß auf die Ladungsdichten der gebundenen Atome. Eine Zunahme der negativen Ladung des  $\text{NH}_2$ -Stickstoffs hätte wiederum eine Stabilisierung des LS-Zustands bzw. Destabilisierung des HS-Zustands zur Folge und umgekehrt. Würde der beschriebene Positionswechsel des Wasserstoffs durch einen bestimmten HS-Anteil im Gitter ausgelöst, wären die beobachteten Zusammenhänge verständlich.

Eine Ladungsdichteänderung in der ersten Koordinations-sphäre sollte einen meßbaren Einfluß auf die Quadrupolaufspaltung haben. Genau dies wird auch gefunden: Die Auftragung der Quadrupolaufspaltung des LS-Zustandes gegen den HS-Anteil bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , die weitgehend linear verläuft, zeigt einen deutlichen Sprung am Tieftemperaturbeginn des Plateaus (siehe Kap. 3.2.1, Abb. 3.5). Bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  fehlen demgegenüber die Stufenstruktur des Übergangs, die Anomalie im Kompressionsmodul und in der Isomerieverschiebung wie auch der Sprung in der Quadrupolaufspaltung (s.u.).

Die vermutete Verschiebung der Wasserstoffatome im Kristallgitter stellt zweifellos eine strukturelle Veränderung dar, wenngleich möglicherweise nur ein Teil des Gitters, nämlich das Wasserstoffbrückensystem, davon betroffen ist. Es ist deshalb zu fragen, ob dieser Effekt in einer Röntgenstrukturanalyse oder  $C_p$ -Messung erkennbar sein müßte.

Im Fall der Röntgenstrukturanalyse kann zunächst festgestellt werden, daß bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  in allen bisherigen Untersuchungen (90, 113, 150 und 290 K) stets die Raumgruppe  $P2_1/c$  gefunden wurde. Andererseits konnten bei 113 K drei Wasserstoff-



atome, die Bestandteil des Brückensystems sind, nicht lokalisiert werden (siehe Kap. 3.2.5). Falls die Protonen während der einwöchigen Messung infolge von Temperaturfluktuationen am Kristall mehrfach die Position gewechselt haben sollten, wäre ihre sowieso nur geringe Elektronendichte über mindestens zwei Gitterpositionen verteilt. Eine Erkennung wäre dadurch stark erschwert. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung. Da bei einer Röntgenstrukturanalyse aber generell erhebliche Probleme bei der Bestimmung von Wasserstoffpositionen bestehen, kann lediglich festgehalten werden, daß das experimentelle Ergebnis der Hypothese nicht widerspricht. Weitergehende Schlüsse sind spekulativ.

Bei der vorliegenden Fragestellung wäre eine Neutronenbeugungsstudie - wenngleich experimentell aufwendig - wesentlich aussagekräftiger.

Es ist zu erwarten, daß eine Verschiebung von Atomen im Kristallgitter Enthalpie und Entropie des Systems beeinflusst, was sich auch in der spezifischen Wärme niederschlagen sollte. Bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  gibt es Hinweise darauf, daß im Bereich des Plateaus im Spinübergang - im Gegensatz zum deuterierten Komplex - Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen  $\Delta H_{\text{eff}}$  bzw.  $\Delta S_{\text{eff}}$  und  $\gamma_{\text{HS}}$  auftreten. Für zuverlässige Aussagen sind Umfang und Qualität der Meßwerte jedoch nicht ausreichend. Hier könnte eine sorgfältige  $C_p$ -Studie, die den Temperaturbereich zwischen ca. 4 K und Raumtemperatur umfaßt, Klarheit schaffen.

Meißner berichtete kürzlich über die Ergebnisse von Mössbauer-Messungen an  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  in einem externen Magnetfeld /MEI 84/. Er fand Hinweise auf eine Abhängig-

keit der Eigenfunktionen des HS-Zustands vom HS-Anteil im Kristallgitter. Diese Beobachtung unterstützt und ergänzt die oben getroffenen Feststellungen.

Die Substitution der Wasserstoffatome im Wasserstoffbrückensystem führt zu starker Abflachung und Hochtemperaturverschiebung des Übergangs bei nahezu vollständiger Auslöschung der Stufe.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen eindeutig, daß für diesen ausgeprägten Effekt - entgegen früher geäußerten Annahmen /GÜT 80/ - die Änderungen intramolekularer Schwingungen durch Massenerhöhung des Liganden von untergeordneter Bedeutung sind. Sie verursachen nur geringe  $T_C$ -Verschiebungen.

Nach dem "Gitterexpansionsmodell" (s.o.) könnte die Ursache der  $T_C$ -Verschiebung in einer durch die Deuterierung bewirkten Erhöhung des Kompressionsmoduls gesehen werden. Dieser Annahme widerspricht jedoch das experimentelle Ergebnis: Die Kompressionsmoduln von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  und  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  sind nahezu identisch.

Die oben geäußerte Vermutung, ein kooperativer Platzwechsel von Wasserstoffatomen im Gitter sei mit dem Spinübergang gekoppelt, legt einen anderen Schluß nahe: Für Deuterium wäre infolge der höheren Masse auch eine höhere Verschiebungstemperatur zu erwarten. Bei den wasserstoffenthaltenden Ferroelektrika, die überwiegend sehr ausgeprägte Deuterierungseffekte zeigen, scheint dieser Mechanismus in der Tat ausschlaggebend zu sein /KIT 73/RAO 78/. Hier liefert die Untersuchung des verdünnten Systems

$[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x = 0,029$ ) einen entscheidenden Hinweis: Die  $T_C$ -Erhöhung nach Deuterierung wächst bei starker Verdünnung sogar noch an. Da in diesem Fall kooperative Effekte kaum noch eine Rolle spielen können, widerspricht das experimentelle Ergebnis der genannten Vorstellung.



Meißner analysierte die Temperaturabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von  $[\text{Fe}(\text{2-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  /MEI 84/ und fand eine im Vergleich zur nichtdeuterierten Ausgangsverbindung verringerte Volumendifferenz ( $V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}}$ ). Nach dem "Gitterexpansionsmodell" muß dies Auswirkungen auf die elastische Selbstenergie und damit auf den effektiven HS- LS-Abstand sowie auf die Wechselwirkungen der Komplexionen untereinander haben, wobei die Selbstenergie linear und die Wechselwirkungsenergie quadratisch von ( $V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}}$ ) abhängt (siehe Gl.n. 4.1 bis 4.6). Wegen des Beitrages zur Selbstenergie wäre die Volumenänderung auch im verdünnten System noch wirksam. Meißner stellte jedoch bei der Anwendung des Modells auf die Spinübergänge der beiden Verbindungen fest, daß durch die Deuterierung die Wechselwirkungskonstante nahezu unverändert bleibt, während der effektive HS- LS-Abstand ansteigt /MEI 84/. Falls die ausgeprägte  $T_{\text{C}}$ -Verschiebung entscheidend auf die Änderung von ( $V_{\text{HS}} - V_{\text{LS}}$ ) zurückzuführen sein sollte, sollte aber - und dies ist unabhängig von dem eben genannten Ergebnis - die Erhöhung der Spinübergangstemperatur nach Deuterierung stark vom Verdünnungsgrad abhängen, und zwar ähnlich wie die Wechselwirkungsenergie selbst. Dies wird jedoch nicht beobachtet.

Damit bleibt als plausibelste Erklärung für den Deuterierungseffekt die Erhöhung des intramolekularen Beitrages zum HS-LS-Abstand. Aus dieser Annahme folgt zwanglos, weshalb der Effekt auch im verdünnten System erhalten bleibt. Die Ursache der energetischen Abstandsänderung könnte in einem Zuwachs der Ladungsdichte an den Stickstoffatomen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Picolylamins liegen, ausgelöst durch die Deuterierung des Wasserstoffbrückensystems.

Für diese Hypothese gibt es derzeit noch keinen direkten experimentellen Beweis. Ein deutlicher Hinweis ist allerdings in den geringen, aber signifikanten Änderungen von  $Q_{\text{HS}}$  und  $Q_{\text{LS}}$  nach Deuterierung zu sehen (siehe Kap.

3.3.4.1 und 3.4.3). Die Hypothese erklärt auch plausibel, weshalb in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{MeOH}$  nach  $\text{ND}_2/\text{OD}$  - Einbau analog zum  $\text{EtOH}$ -System eine  $T_c$ -Erhöhung von ca. 16 K beobachtet wird /GÜT 80/: beide Kristallgitter weisen das gleiche Wasserstoffbrückensystem auf /KAT 79/, so daß bei Deuterierung ähnliche Ladungs- und damit Energieänderungen zu erwarten sind.

Ein weiteres interessantes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Feststellung, daß in allen untersuchten reinen Spinübergangssystemen die Quadrupolaufspaltungen von HS- bzw. LS-Zustand ( $Q_{S_{\text{HS}}}$  bzw.  $Q_{S_{\text{LS}}}$ ) eine deutliche Abhängigkeit vom HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$  zeigen. Insbesondere ist  $Q_{S_{\text{LS}}}$  in guter Näherung über weite Bereiche eine lineare Funktion von  $\gamma_{\text{HS}}$ . Bei Verdünnung verschwindet dieser Effekt.

Da das Elementarzellenvolumen linear vom HS-Anteil abhängt, könnte vermutet werden, daß sich im Verlauf der Quadrupolaufspaltung lediglich die mit steigender Temperatur bzw. steigendem HS-Anteil wachsenden Abstände der Ionen im Kristall widerspiegeln. Der Gitteranteil  $Q_{S_{\text{G}}}$  der Quadrupolaufspaltung, der besonders zu  $Q_{S_{\text{LS}}}$  wesentlich beiträgt, fällt mit der dritten Potenz des Ionenabstands im Gitter. Bei steigender Temperatur ist deshalb auch bei völlig isothermer Expansion mit einer Abnahme von  $Q_{S_{\text{G}}}$  zu rechnen.

Der rein thermisch bedingte Effekt kann an den hochverdünnten Systemen  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  ( $x < 0,05$ ) studiert werden.  $Q_{S_{\text{LS}}}$  fällt dort zwischen 80 und 140 K um ca. 0,014 mm/s. Überträgt man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Eisenkomplexes /MEI 84/ auf den isomorphen Zinkkomplex, so ergibt sich im genannten Temperaturbereich eine Volumenänderung der Elementarzelle von ca.  $25 \text{ \AA}^3$ .

Im reinen Eisenkomplex steigt im gleichen Temperaturbereich  $QS_{LS}$  um ca. 0,025 mm/s an. Weder Größe noch Vorzeichen der Änderung stimmen mit dem erwarteten thermischen Effekt überein. Die Abnahme sollte sogar noch größer als im zink-verdünnten System sein, da der Spinübergang von ca. 0 auf 80 % HS-Anteil eine zusätzliche Expansion um etwa  $50 \text{ \AA}^3$  bewirkt /MEI 84/.

Aus diesem Ergebnis folgt unmittelbar, daß der Spinübergang einen Einfluß auf die Quadrupolaufspaltungen der Komplexe ausübt, der dem thermischen Gitterausdehnungseffekt entgegenwirkt. Ein solcher Einfluß könnte in anisotropen,  $\chi_{HS}$ -abhängigen Positionsänderungen und/oder in Ladungsdichteänderungen von Gitterbausteinen bestehen. Auch in diesem Zusammenhang muß wieder auf das Wasserstoffbrückensystem in den untersuchten Verbindungen hingewiesen werden.

Im Gegensatz zur Anomalie in der Isomerieverschiebung des LS-Zustands stellt das geschilderte Verhalten der Quadrupolaufspaltungen ein in der untersuchten Substanzklasse allgemein angetroffenes Phänomen dar. Es ist zu vermuten, daß die zugrunde liegenden physikalischen Ursachen eine Rückwirkung auf den Spinübergang haben, die vom "Gitterexpansionsmodell" in der bislang vorgeschlagenen Form nicht berücksichtigt wird.

Ein sehr interessanter Aspekt der vorliegenden Ergebnisse ist in der näherungsweise linearen Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung des LS-Zustands vom HS-Anteil zu sehen. Da die Quadrupolaufspaltung von kurzreichweitigen Wechselwirkungen abhängt (s.o.), muß gefolgert werden, daß die Nahumgebung der LS-Komplexe in ihrer Struktur vom mittleren HS-Anteil des Kristalls abhängt. Diese Feststellung ist unvereinbar mit der Annahme großräumiger Domänen gleichen

Spinzustands im Gitter, wie sie von Mikami et al. postuliert wurden /MIK 80/. Sie stimmt dagegen überein mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse sowie der Debye-Waller-Faktor-Messungen bei  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ .

Die Untersuchung von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ) ergab, daß der Spinübergang auch durch Isotopenaustausch in Kristallbausteinen, die relativ weit von den Komplexionen entfernt sind, beeinflußt wird. Die Erhöhung der Übergangstemperatur um ca. 1 K bei Austausch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$  stimmt zumindest qualitativ mit dem Vorschlag von Mikami et al. /MIK 80/ überein, wonach der Spinübergang mit einem Unordnungs-Ordnungs-Übergang des Ethanol-Moleküls gekoppelt ist. Da das Ethanol-Molekül Bestandteil des Wasserstoffbrückensystems ist, das offenbar eine wesentliche Rolle beim Spinübergang spielt, ist ein solcher Zusammenhang durchaus plausibel.

Hilfreich für das Verständnis der beobachteten Effekte wäre die Messung der Dynamik des Ethanol bzw. des Methanol im Kristallgitter mit Hilfe der temperaturabhängigen  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie an  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$  ( $\text{Sol} = \text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß weitere, grundsätzliche Fortschritte im Verständnis von Spinübergängen in Festkörpern nur möglich erscheinen, wenn zusätzlich zu den langreichweitigen elastischen Wechselwirkungen auch die mikroskopischen Einflüsse durch die Details der Gitterstruktur explizit berücksichtigt werden.

Diese Forderung ist derzeit für kein Spinübergangssystem erfüllbar. Insbesondere herrscht ein gravierender Mangel an präzisen und breitgefächerten Meßdaten, die eine unabdingbare Voraussetzung für jede Modellvorstellung bilden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die wichtigsten Ergebnisse mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie erzielt, die bei genügend hoher Meßgenauigkeit Informationen sowohl über Änderungen der elektronischen Struktur als auch der Dynamik des Kristallgitters während des Spinübergangs liefert.

Zurückhaltender sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung sowie der  $C_p$ -Messungen einzuschätzen. Ungelöste technische Probleme (Temperaturstabilität des Einkristalldiffraktometers) sowie prinzipielle Schwierigkeiten bei der Auswertung (Überlagerung der beiden Spinzustände in der Röntgenstruktur, problematische Abtrennung des Gitterbeitrages zu  $C_p$  bei flachen Spinübergängen) beeinträchtigen ihre Aussagekraft.

Der Einsatz der Ferninfrarot-Spektroskopie wird derzeit noch durch das Fehlen einer Normalkoordinatenanalyse der hier interessierenden, komplexen Festkörper eingeschränkt.

Sehr interessant wären jedoch speziell im  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ -System Tieftemperatur-Mittelinfrarot-Spektren im Bereich der OH- bzw.  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen. Beide Gruppen zeigen gut aufgelöste Banden, deren Lage und Intensität stark von den Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst wird /KÖP 78/. Durch Einsatz von  $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$  und  $\text{2-pic-pyD}_4\text{-CD}_2$  könnten störende Überlagerungen durch C-H-Valenzschwingungen völlig beseitigt werden. Durch eine solche Studie könnte die Frage beantwortet werden, ob es im Bereich des Plateaus im Spinübergang von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  tatsächlich - wie vermutet - zu einer Änderung im Wasserstoffbrückensystem kommt. Dies müßte sich in einem Sprung in den OH- bzw.  $\text{NH}_2$ -Frequenzen bemerkbar machen. Grundsätzlich wäre es auch interessant zu wissen, ob die OH- und/oder  $\text{NH}_2$ -Banden während des

Spinübergangs eine systematische Frequenzverschiebung oder eine Aufspaltung zeigen. Vor einer solchen Untersuchung müßte allerdings der Präparationstechnik besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da die sonst übliche Herstellung von KBr-Presslingen wegen der damit verbundenen mechanischen Belastung der Komplexe möglichst vermieden werden sollte.

Festkörper-NMR-Untersuchungen bei variabler Temperatur hätten den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt. Sie stellen aber zweifellos eine attraktive Möglichkeit dar, nähere Informationen über die mikroskopischen Veränderungen des Gitters während des Spinübergangs zu erhalten. Dabei könnten vorteilhaft die in dieser Arbeit synthetisierten deuterierten 2-pic-Liganden verwendet werden. Durch geeignete Kombination oder Variation der angegebenen Synthesewege sind zusätzlich zu den bereits dargestellten Verbindungen u.a. auch die Liganden 2-pic-pyD<sub>4</sub>-CD<sub>2</sub> (nur noch NH<sub>2</sub>-Protonen) und 2-pic-pyD<sub>3</sub>-CD<sub>2</sub>-ND<sub>2</sub> (nur noch ein Pyridin-Proton) zugänglich. Dadurch können im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sehr selektiv Informationen über einzelne Protonen erhalten werden.

Auch bei anderen Spinübergangssystemen sollte eine entsprechende Isotopenmarkierung möglich sein. Sie könnte die in diesem Gebiet bisher nur selten eingesetzte NMR-Spektroskopie zu verstärkter Anwendung führen.

Nachtrag zum Kapitel 3.2.4 :

Nach Fertigstellung der Reinschrift dieser Arbeit wurde mir bekannt, daß K. Kaji und M. Sorai vom Chemical Thermodynamics Laboratory der Osaka University (Osaka/Japan) kürzlich die Wärmekapazität von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  zwischen 13 und 315 K mit einem adiabatischen Kalorimeter gemessen haben. Die Autoren bestätigen mit ihrer Messung den Zwei-Stufen-Übergang des Komplexes. Sie fanden eine  $C_p$ -Kurve mit zwei scharfen Peaks bei 114 bzw. 122 K. Übergangsenthalpie bzw. -entropie ermittelten sie zu  $6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $50,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Die Arbeit der beiden Autoren ist zur Publikation in Thermochemica Acta eingereicht.

V. TABELLENANHANG





Tab. 3.5 (Anhang): Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_p$  von  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  :

$H(T_1) - H(T_0)$  bzw.  $S(T_1) - S(T_0)$  = Änderung von Enthalpie bzw. Entropie im Temperaturintervall  $T_1 - T_0$  ( $T_0 = 101,4 \text{ K}$ ). Die mit dem Index "eff" versehenen Werte wurden aus der um den Gitteranteil korrigierten spezifischen Wärme  $C_p^{\text{eff}}$  berechnet (siehe die Erläuterungen im Kap. 3.2.4).

Verwendete Einheiten:  $C_p$  in  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $H$  in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $S$  in  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

| $T [\text{K}]$ | $C_p$ | $H(T_1) - H(T_0)$ | $S(T_1) - S(T_0)$ | $[H(T_1) - H(T_0)]_{\text{eff}}$ | $[S(T_1) - S(T_0)]_{\text{eff}}$ |
|----------------|-------|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 101,4          | 0,275 | 0                 | 0                 | 0                                | 0                                |
| 101,6          | 0,277 | 0,055             | 0,55              | 0                                | 0,002                            |
| 102,0          | 0,279 | 0,166             | 1,64              | 0,001                            | 0,012                            |
| 102,4          | 0,281 | 0,279             | 2,73              | 0,003                            | 0,027                            |
| 103,0          | 0,281 | 0,447             | 4,36              | 0,006                            | 0,054                            |
| 103,4          | 0,285 | 0,561             | 5,46              | 0,008                            | 0,077                            |
| 103,9          | 0,287 | 0,704             | 6,84              | 0,012                            | 0,118                            |
| 104,3          | 0,291 | 0,819             | 7,99              | 0,017                            | 0,160                            |
| 104,9          | 0,298 | 0,996             | 9,67              | 0,026                            | 0,252                            |
| 105,4          | 0,302 | 1,146             | 11,1              | 0,036                            | 0,349                            |
| 105,9          | 0,306 | 1,297             | 12,5              | 0,048                            | 0,461                            |
| 106,4          | 0,312 | 1,452             | 14,0              | 0,062                            | 0,590                            |
| 106,9          | 0,318 | 1,610             | 15,4              | 0,078                            | 0,742                            |
| 107,4          | 0,326 | 1,771             | 17,0              | 0,097                            | 0,992                            |
| 107,9          | 0,333 | 1,936             | 18,5              | 0,120                            | 1,131                            |
| 108,4          | 0,341 | 2,105             | 20,0              | 0,146                            | 1,369                            |
| 108,8          | 0,356 | 2,244             | 21,3              | 0,170                            | 1,597                            |
| 109,2          | 0,364 | 2,388             | 22,7              | 0,199                            | 1,863                            |
| 109,4          | 0,372 | 2,461             | 23,3              | 0,215                            | 2,009                            |
| 109,6          | 0,380 | 2,537             | 24,0              | 0,233                            | 2,169                            |
| 109,9          | 0,399 | 2,654             | 25,1              | 0,263                            | 2,443                            |
| 110,1          | 0,438 | 2,737             | 25,8              | 0,288                            | 2,675                            |
| 110,4          | 0,532 | 2,880             | 27,1              | 0,310                            | 2,876                            |
| 110,6          | 0,599 | 2,992             | 28,1              | 0,364                            | 3,367                            |
| 110,7          | 0,678 | 3,056             | 28,7              | 0,399                            | 3,677                            |
| 110,9          | 0,651 | 3,189             | 29,9              | 0,472                            | 4,338                            |
| 111,1          | 0,517 | 3,306             | 31,0              | 0,529                            | 4,849                            |
| 111,3          | 0,420 | 3,399             | 31,8              | 0,562                            | 5,147                            |
| 111,7          | 0,376 | 3,559             | 33,2              | 0,599                            | 5,481                            |
| 111,9          | 0,351 | 3,631             | 33,9              | 0,610                            | 5,583                            |
| 112,4          | 0,335 | 3,803             | 35,4              | 0,628                            | 5,739                            |
| 112,9          | 0,328 | 3,969             | 36,9              | 0,639                            | 5,837                            |
| 113,4          | 0,326 | 4,132             | 38,3              | 0,647                            | 5,910                            |
| 113,9          | 0,326 | 4,295             | 39,8              | 0,655                            | 5,976                            |
| 114,4          | 0,326 | 4,459             | 41,2              | 0,662                            | 6,039                            |
| 114,9          | 0,331 | 4,623             | 42,7              | 0,670                            | 6,109                            |
| 115,4          | 0,339 | 4,790             | 44,1              | 0,681                            | 6,202                            |
| 115,9          | 0,347 | 4,962             | 45,6              | 0,695                            | 6,325                            |
| 116,4          | 0,356 | 5,138             | 47,1              | 0,713                            | 6,480                            |

Fortsetzung Tab. 3.5 (Anhang)

| $T [K]$ | $C_p$ | $H(T_1) - H(T_0)$ | $S(T_1) - S(T_0)$ | $[H(T_1) - H(T_0)]_{eff}$ | $[S(T_1) - S(T_0)]_{eff}$ |
|---------|-------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| 116,8   | 0,366 | 5,282             | 48,3              | 0,731                     | 6,635                     |
| 117,3   | 0,384 | 5,469             | 49,9              | 0,760                     | 6,885                     |
| 117,6   | 0,405 | 5,588             | 50,9              | 0,783                     | 7,081                     |
| 117,8   | 0,422 | 5,670             | 51,6              | 0,802                     | 7,243                     |
| 118,2   | 0,484 | 5,851             | 53,2              | 0,855                     | 7,697                     |
| 118,3   | 0,544 | 5,903             | 53,6              | 0,875                     | 7,861                     |
| 118,8   | 0,909 | 6,266             | 56,7              | 1,077                     | 9,565                     |
| 119,0   | 1,000 | 6,457             | 58,3              | 1,202                     | 10,623                    |
| 119,3   | 0,852 | 6,735             | 60,6              | 1,381                     | 12,126                    |
| 119,9   | 0,558 | 7,158             | 64,1              | 1,603                     | 13,984                    |
| 120,1   | 0,508 | 7,264             | 65,0              | 1,642                     | 14,308                    |
| 120,3   | 0,471 | 7,362             | 65,9              | 1,672                     | 14,557                    |
| 120,8   | 0,434 | 7,589             | 67,7              | 1,727                     | 15,015                    |
| 121,4   | 0,409 | 7,842             | 69,8              | 1,774                     | 15,399                    |
| 121,8   | 0,393 | 8,002             | 71,1              | 1,796                     | 15,582                    |
| 122,3   | 0,380 | 8,195             | 72,7              | 1,816                     | 15,746                    |
| 122,8   | 0,372 | 8,383             | 74,3              | 1,830                     | 15,862                    |
| 123,4   | 0,368 | 8,605             | 76,0              | 1,844                     | 15,969                    |
| 123,9   | 0,364 | 8,788             | 77,5              | 1,852                     | 16,040                    |
| 124,3   | 0,360 | 8,933             | 78,7              | 1,857                     | 16,080                    |
| 124,9   | 0,356 | 9,148             | 80,4              | 1,862                     | 16,117                    |
| 125,4   | 0,355 | 9,325             | 81,8              | 1,864                     | 16,133                    |
| 125,9   | 0,352 | 9,502             | 83,2              | 1,865                     | 16,139                    |
| 126,4   | 0,350 | 9,677             | 84,6              | 1,864                     | 16,133                    |
| 126,9   | 0,349 | 9,852             | 86,0              | 1,862                     | 16,119                    |
| 127,5   | 0,350 | 10,06             | 87,6              | 1,860                     | 16,100                    |
| 128,0   | 0,348 | 10,24             | 89,0              | 1,857                     | 16,080                    |
| 128,5   | 0,347 | 10,41             | 90,4              | 1,854                     | 16,053                    |
| 129,0   | 0,351 | 10,58             | 91,7              | 1,851                     | 16,036                    |
| 129,5   | 0,352 | 10,76             | 93,1              | 1,849                     | 16,014                    |
| 130,0   | 0,356 | 10,94             | 94,4              | 1,848                     | 16,007                    |

Tab. 3.6 (Anhang): Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$   
bei verschiedenen Temperaturen. Durchschnittliche Meßfehler:

$a : 0,004 \text{ \AA}$   
 $b : 0,008 \text{ \AA}$   
 $c : 0,003 \text{ \AA}$   
 $\beta : 0,02 \text{ Grad}$   
 $V : 2 \text{ \AA}^3$

| $T[\text{K}]$ | $a[\text{\AA}]$ | $b[\text{\AA}]$ | $c[\text{\AA}]$ | $\beta[\text{Grad}]$ | $V[\text{\AA}^3]$ |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------|
| 294           | 10,927          | 22,036          | 11,556          | 116,64               | 2484              |
| 241           | 10,927          | 21,986          | 11,505          | 117,10               | 2460              |
| 228           | 10,913          | 21,958          | 11,490          | 117,23               | 2449              |
| 187           | 10,925          | 21,943          | 11,446          | 117,59               | 2432              |
| 176           | 10,916          | 21,909          | 11,454          | 117,72               | 2427              |
| 162           | 10,925          | 21,934          | 11,424          | 117,75               | 2423              |
| 149           | 10,919          | 21,921          | 11,410          | 117,82               | 2415              |
| 141           | 10,914          | 21,906          | 11,406          | 117,86               | 2411              |
| 134           | 10,907          | 21,883          | 11,410          | 117,84               | 2408              |
| 133           | 10,905          | 21,880          | 11,408          | 117,83               | 2407              |
| 130           | 10,901          | 21,870          | 11,405          | 117,82               | 2405              |
| 128           | 10,906          | 21,842          | 11,417          | 117,88               | 2403              |
| 127           | 10,888          | 21,837          | 11,404          | 117,77               | 2399              |
| 124           | 10,888          | 21,838          | 11,406          | 117,78               | 2400              |
| 122           | 10,865          | 21,800          | 11,402          | 117,66               | 2392              |
| 121           | 10,810          | 21,756          | 11,395          | 117,30               | 2381              |
| 120           | 10,802          | 21,734          | 11,397          | 117,28               | 2378              |
| 118           | 10,798          | 21,728          | 11,396          | 117,25               | 2377              |
| 117           | 10,791          | 21,718          | 11,395          | 117,21               | 2375              |
| 116           | 10,794          | 21,726          | 11,386          | 117,18               | 2377              |
| 115           | 10,770          | 21,664          | 11,367          | 117,10               | 2361              |
| 113           | 10,738          | 21,674          | 11,371          | 116,82               | 2362              |
| 112           | 10,732          | 21,654          | 11,372          | 116,71               | 2361              |
| 111           | 10,723          | 21,643          | 11,368          | 116,62               | 2359              |
| 109           | 10,716          | 21,637          | 11,368          | 116,57               | 2357              |

Tab. 3.7 (Anhang): über Röntgenstrukturanalyse bestimmte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und  
-winkel (Grad) von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei 113K  
Zur Berechnung der Daten bei 113 K siehe Kap. 3.2.5

|           | 150 K <sup>a)</sup> | 90 K <sup>a)</sup> | 113 K (exp.) | 113 K (ber.) |
|-----------|---------------------|--------------------|--------------|--------------|
| Fe - N11  | 2,182(3)            | 1,994(3)           | 2,049(7)     | 2,057(3)     |
| Fe - N18  | 2,170(4)            | 2,021(5)           | 2,077(9)     | 2,071(4)     |
| Fe - N21  | 2,186(3)            | 1,998(3)           | 2,067(6)     | 2,061(3)     |
| Fe - N28  | 2,161(3)            | 2,031(3)           | 2,097(7)     | 2,074(3)     |
| Fe - N31  | 2,192(4)            | 2,014(5)           | 2,096(7)     | 2,073(4)     |
| Fe - N38  | 2,158(2)            | 2,019(3)           | 2,080(7)     | 2,065(3)     |
| N18 - C17 | 1,467(5)            | 1,483(6)           | 1,483(11)    | 1,478(5)     |
| N11 - C12 | 1,344(6)            | 1,369(8)           | 1,365(10)    | 1,361(6)     |
| C17 - C12 | 1,508(4)            | 1,489(6)           | 1,496(14)    | 1,495(4)     |
| C12 - C13 | 1,382(5)            | 1,375(6)           | 1,383(10)    | 1,377(5)     |
| C13 - C14 | 1,386(6)            | 1,384(7)           | 1,407(16)    | 1,385(6)     |
| C14 - C15 | 1,371(8)            | 1,399(9)           | 1,375(14)    | 1,390(8)     |
| C15 - C16 | 1,383(5)            | 1,383(6)           | 1,388(12)    | 1,383(5)     |
| C16 - N11 | 1,344(4)            | 1,347(5)           | 1,334(13)    | 1,346(4)     |
| N28 - C27 | 1,471(5)            | 1,486(6)           | 1,458(8)     | 1,481(5)     |
| N21 - C22 | 1,343(4)            | 1,360(5)           | 1,339(8)     | 1,354(4)     |
| C27 - C22 | 1,511(4)            | 1,500(4)           | 1,526(11)    | 1,504(4)     |
| C22 - C23 | 1,385(4)            | 1,389(5)           | 1,377(9)     | 1,388(4)     |
| C23 - C24 | 1,388(4)            | 1,388(5)           | 1,388(11)    | 1,388(4)     |
| C24 - C25 | 1,385(5)            | 1,390(6)           | 1,371(10)    | 1,388(5)     |
| C25 - C26 | 1,375(4)            | 1,378(5)           | 1,387(10)    | 1,377(4)     |
| C26 - N21 | 1,354(4)            | 1,351(4)           | 1,352(10)    | 1,352(4)     |

<sup>a)</sup>  
aus /MIK 80/

Fortsetzung Tab. 3.7 (Anhang)

|             | 150 K <sup>a)</sup> | 90 K <sup>a)</sup> | 113 K (exp.) | 113 K (ber.) |
|-------------|---------------------|--------------------|--------------|--------------|
| N38 - C37   | 1,461(6)            | 1,497(7)           | 1,462(8)     | 1,473(6)     |
| N31 - C32   | 1,341(4)            | 1,361(5)           | 1,341(8)     | 1,354(4)     |
| C37 - C32   | 1,515(5)            | 1,501(7)           | 1,508(11)    | 1,506(5)     |
| C32 - C33   | 1,383(6)            | 1,387(8)           | 1,391(9)     | 1,386(6)     |
| C33 - C34   | 1,388(6)            | 1,386(7)           | 1,381(12)    | 1,387(6)     |
| C34 - C35   | 1,384(5)            | 1,385(6)           | 1,378(10)    | 1,385(5)     |
| C35 - C36   | 1,377(7)            | 1,378(8)           | 1,382(10)    | 1,378(7)     |
| C36 - N31   | 1,358(5)            | 1,344(6)           | 1,353(10)    | 1,349(5)     |
| N18-Fe-N11  | 77,0(1)             | 81,7(2)            | 79,9(3)      | 80,1(2)      |
| N28-Fe-N21  | 76,2(1)             | 81,5(1)            | 78,9(2)      | 79,7(1)      |
| N38-Fe-N31  | 75,9(1)             | 81,3(2)            | 78,6(2)      | 79,5(2)      |
| Fe-N18-C17  | 109,0(2)            | 108,6(3)           | 107,9(6)     | 108,7(3)     |
| Fe-N11-C12  | 114,5(2)            | 114,8(3)           | 115,2(6)     | 114,7(3)     |
| N18-C17-C12 | 110,2(3)            | 108,5(4)           | 109,1(7)     | 109,1(3)     |
| C17-C12-N11 | 116,1(3)            | 114,0(4)           | 114,0(6)     | 114,7(3)     |
| N11-C12-C13 | 122,0(3)            | 122,3(4)           | 123,7(9)     | 122,2(3)     |
| C12-C13-C14 | 119,5(4)            | 120,0(5)           | 116,8(8)     | 119,8(4)     |
| C13-C14-C15 | 118,4(4)            | 118,0(4)           | 121,0(8)     | 118,1(4)     |
| C14-C15-C16 | 119,5(4)            | 119,5(5)           | 117,1(11)    | 119,5(4)     |
| C15-C16-N11 | 122,3(4)            | 122,6(5)           | 124,7(8)     | 122,5(4)     |
| C16-N11-C12 | 118,3(3)            | 117,6(4)           | 116,7(6)     | 117,8(3)     |
| Fe-N28-C27  | 111,2(2)            | 109,7(2)           | 110,2(4)     | 110,2(2)     |
| Fe-N21-C22  | 115,5(2)            | 115,1(2)           | 116,0(5)     | 115,2(2)     |
| N28-C27-C22 | 111,1(3)            | 109,0(3)           | 109,7(6)     | 109,7(3)     |
| C27-C22-N21 | 116,5(3)            | 115,6(3)           | 115,4(5)     | 115,9(3)     |
| N21-C22-C23 | 122,4(3)            | 122,3(3)           | 123,6(7)     | 122,3(3)     |
| C22-C23-C24 | 118,6(3)            | 119,6(4)           | 118,3(6)     | 119,3(3)     |
| C23-C24-C25 | 119,4(3)            | 118,4(4)           | 119,5(6)     | 118,7(3)     |
| C24-C25-C26 | 118,5(3)            | 119,0(3)           | 118,4(7)     | 118,8(3)     |
| C25-C26-N21 | 122,8(3)            | 123,7(4)           | 123,1(7)     | 123,4(3)     |
| C26-N21-C22 | 118,2(3)            | 117,0(3)           | 117,0(6)     | 117,4(3)     |

Forsetzung Tab. 3.7 (Anhang)

|             | 150 K <sup>a)</sup> | 90 K <sup>a)</sup> | 113 K (exp.) | 113 K (ber.) |
|-------------|---------------------|--------------------|--------------|--------------|
| Fe-N38-C37  | 112,1(2)            | 110,2(3)           | 111,3(4)     | 110,8(2)     |
| Fe-N31-C32  | 116,2(2)            | 114,6(3)           | 115,0(5)     | 115,1(2)     |
| N38-C37-C32 | 110,5(3)            | 109,0(3)           | 109,3(6)     | 109,5(3)     |
| C37-C32-N31 | 115,6(3)            | 115,4(3)           | 116,2(5)     | 115,5(3)     |
| N31-C32-C33 | 122,7(3)            | 122,3(4)           | 122,5(7)     | 122,4(3)     |
| C32-C33-C34 | 119,4(3)            | 119,8(4)           | 119,5(7)     | 119,7(3)     |
| C33-C34-C35 | 118,4(4)            | 117,9(5)           | 118,5(7)     | 118,1(4)     |
| C34-C35-C36 | 119,2(4)            | 119,6(4)           | 119,1(8)     | 119,5(4)     |
| C35-C36-N31 | 122,9(3)            | 123,4(4)           | 123,1(6)     | 123,2(3)     |
| C36-N31-C32 | 117,5(3)            | 117,1(4)           | 117,3(5)     | 117,2(3)     |
| O - C12     | 3,164(4)            | 3,158(4)           | 3,148(8)     | 3,160(4)     |
| N18-C12     | 3,286(3)            | 3,226(3)           | 3,235(8)     | 3,246(3)     |
| N18-C11     | 3,305(3)            | 3,316(3)           | 3,290(9)     | 3,312(3)     |
| N28-C12     | 3,378(4)            | 3,404(5)           | 3,393(9)     | 3,395(4)     |
| N38-C11     | 3,271(3)            | 3,272(4)           | 3,243(7)     | 3,271(3)     |

Fortsetzung Tab. 3.7 (Anhang)

Bindungslängen lokalisierter H-Atome:

|            |        |
|------------|--------|
| N18 - H181 | 0,8(1) |
| N18 - H182 | 1,0(2) |
| N28 - H281 | 1,0(1) |
| N38 - H381 | 1,0(1) |

|            |        |
|------------|--------|
| C13 - H13  | 1,0(1) |
| C14 - H14  | 0,8(1) |
| C15 - H15  | 1,1(1) |
| C16 - H16  | 1,0(1) |
| C17 - H171 | 0,9(1) |
| C17 - H172 | 1,1(1) |

|            |        |
|------------|--------|
| C23 - H23  | 0,9(1) |
| C24 - H24  | 0,9(1) |
| C25 - H25  | 1,0(1) |
| C26 - H26  | 0,9(1) |
| C27 - H271 | 1,1(1) |
| C27 - H272 | 1,0(1) |

|            |        |
|------------|--------|
| C33 - H33  | 1,1(1) |
| C34 - H34  | 1,1(1) |
| C35 - H35  | 1,1(2) |
| C36 - H36  | 1,1(1) |
| C37 - H371 | 1,0(1) |
| C37 - H372 | 1,0(1) |



Tab. 3.9: Atomparameter und Temperaturfaktoren von  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  bei 113 K  
(alle Werte  $\cdot 10^4$ ; die  $U_{ij}$  sind in  $\text{\AA}^2$  angegeben, für alle H-Atome wurde  $U_{11}$  konstant auf  $0,08 \text{ \AA}^2$  gesetzt.)

| Atom | x/a      | y/b      | z/c      | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$  | $U_{13}$ | $U_{12}$  |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Fe1  | 10277(1) | 1340(1)  | 3049(1)  | 115(4)   | 148(4)   | 153(4)   | - 38(3)   | 111(3)   | - 5(3)    |
| C11  | 11361(1) | - 695(1) | 4381(1)  | 237(7)   | 259(8)   | 158(7)   | 37(5)     | 155(6)   | 112(6)    |
| C12  | 12654(1) | 2741(1)  | 5814(1)  | 166(6)   | 345(9)   | 231(7)   | - 88(6)   | 149(6)   | - 55(6)   |
| N11  | 12280(6) | 1015(3)  | 3743(6)  | 355(30)  | 183(30)  | 357(31)  | 38(23)    | 313(26)  | - 31(22)  |
| N18  | 10987(6) | 1441(4)  | 5073(7)  | 218(27)  | 565(47)  | 440(39)  | - 368(35) | 251(28)  | - 160(30) |
| N21  | 8563(5)  | 1893(3)  | 2649(5)  | 127(22)  | 283(30)  | 136(23)  | 45(20)    | 86(21)   | - 25(19)  |
| N28  | 10958(5) | 2190(3)  | 2674(6)  | 177(24)  | 145(25)  | 177(24)  | 3(19)     | 132(20)  | - 13(19)  |
| N31  | 9509(5)  | 1013(2)  | 1105(5)  | 155(22)  | 238(29)  | 151(24)  | 39(20)    | 114(19)  | 72(19)    |
| N38  | 9378(6)  | 506(3)   | 3158(5)  | 269(27)  | 260(30)  | 92(23)   | 11(20)    | 102(20)  | 110(21)   |
| C12  | 12978(7) | 915(3)   | 5075(7)  | 275(32)  | 206(35)  | 323(36)  | - 79(26)  | 206(29)  | - 113(25) |
| C13  | 14396(8) | 790(4)   | 5757(9)  | 352(39)  | 296(43)  | 458(46)  | - 179(34) | 249(35)  | - 114(30) |
| C14  | 15124(8) | 752(4)   | 5003(9)  | 247(33)  | 244(38)  | 632(52)  | - 7(34)   | 300(35)  | 31(27)    |
| C15  | 14449(9) | 843(4)   | 3656(11) | 526(48)  | 210(41)  | 919(72)  | 158(40)   | 633(53)  | 117(33)   |
| C16  | 13028(7) | 973(3)   | 3082(8)  | 381(37)  | 162(35)  | 487(44)  | 65(29)    | 388(35)  | 97(26)    |
| C17  | 12080(8) | 967(5)   | 5757(8)  | 316(37)  | 800(67)  | 202(35)  | - 252(37) | 206(30)  | - 280(39) |
| C22  | 8528(6)  | 2437(3)  | 2077(5)  | 158(25)  | 136(29)  | 143(26)  | 6(20)     | 103(21)  | - 8(20)   |
| C23  | 7450(6)  | 2855(3)  | 1718(6)  | 197(28)  | 214(33)  | 232(30)  | 28(24)    | 144(24)  | 5(23)     |
| C24  | 6344(6)  | 2708(3)  | 1977(6)  | 153(26)  | 162(31)  | 288(33)  | 66(25)    | 111(24)  | 48(22)    |
| C25  | 6390(6)  | 2171(3)  | 2636(7)  | 169(27)  | 249(37)  | 296(34)  | 94(27)    | 122(25)  | - 39(25)  |
| C26  | 7498(6)  | 1769(3)  | 2932(7)  | 100(26)  | 226(35)  | 382(37)  | 155(28)   | 118(26)  | 6(22)     |
| C27  | 9763(6)  | 2565(3)  | 1799(6)  | 211(28)  | 165(31)  | 258(32)  | 13(24)    | 190(25)  | - 30(22)  |

Fortsetzung Tab. 3.9 (Anhang):

| Atom | x/a        | y/b      | z/c       | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|------|------------|----------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C32  | 8617(6)    | 537(3)   | 797(5)    | 209(28)         | 188(31)         | 122(26)         | 8(21)           | 104(22)         | 76(22)          |
| C33  | 8054(7)    | 247(3)   | - 432(6)  | 310(34)         | 251(37)         | 185(30)         | - 16(25)        | 148(27)         | 16(26)          |
| C34  | 8419(7)    | 451(3)   | -1381(6)  | 348(36)         | 243(37)         | 175(30)         | 11(25)          | 151(27)         | 32(27)          |
| C35  | 9335(7)    | 941(3)   | -1074(7)  | 296(33)         | 227(36)         | 194(32)         | 64(25)          | 152(27)         | 46(26)          |
| C36  | 9853(6)    | 1210(3)  | 163(6)    | 210(28)         | 274(37)         | 148(28)         | 37(23)          | 132(23)         | 62(23)          |
| C37  | 8257(7)    | 325(3)   | 1865(6)   | 232(30)         | 254(36)         | 172(29)         | - 6(24)         | 126(25)         | 3(25)           |
| C1   | 4486(9)    | 3936(5)  | 4745(10)  | 377(43)         | 494(57)         | 563(55)         | 63(43)          | 280(41)         | 51(37)          |
| C2   | 5052(10)   | 3404(5)  | 4289(10)  | 451(49)         | 635(67)         | 391(47)         | 140(45)         | 250(41)         | 229(46)         |
| O1   | 3052(6)    | 3894(3)  | 4335(6)   | 467(34)         | 566(42)         | 541(38)         | 180(31)         | 334(31)         | 105(28)         |
| H13  | 15010(112) | 800(56)  | 6791(116) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H14  | 15855(120) | 637(55)  | 5151(118) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H15  | 15031(113) | 779(54)  | 3107(110) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H16  | 12565(113) | 1015(55) | 2079(114) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H171 | 12531(121) | 1098(56) | 6587(122) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H172 | 11553(112) | 505(56)  | 5792(112) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H181 | 11379(140) | 1476(67) | 5849(130) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H182 | 10074(130) | 1502(58) | 5093(116) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H23  | 7429(115)  | 3226(57) | 1374(115) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H24  | 5653(114)  | 2985(56) | 1695(112) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
| H25  | 5708(115)  | 1935(57) | 2830(113) |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

Fortsetzung Tab. 3.9 (Anhang):

| Atom | x/a        | y/b       | z/c        | $u_{11}$ | $u_{22}$ | $u_{33}$ | $u_{23}$ | $u_{13}$ | $u_{12}$ |
|------|------------|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| H26  | 7550(118)  | 1468(56)  | 3527(115)  |          |          |          |          |          |          |
| H271 | 10117(112) | 3032(57)  | 2079(110)  |          |          |          |          |          |          |
| H272 | 9249(112)  | 2478(54)  | 778(117)   |          |          |          |          |          |          |
| H281 | 11470(113) | 2371(58)  | 3579(122)  |          |          |          |          |          |          |
| H33  | 7387(111)  | - 144(56) | - 692(109) |          |          |          |          |          |          |
| H34  | 7882(112)  | 244(55)   | -2328(113) |          |          |          |          |          |          |
| H35  | 9568(124)  | 1116(60)  | -1823(119) |          |          |          |          |          |          |
| H36  | 10585(111) | 1593(56)  | 415(109)   |          |          |          |          |          |          |
| H371 | 8013(113)  | - 125(60) | 1777(111)  |          |          |          |          |          |          |
| H372 | 7400(121)  | 508(58)   | 1748(116)  |          |          |          |          |          |          |
| H381 | 10170(123) | 251(59)   | 3673(123)  |          |          |          |          |          |          |
| H1C1 | 4698(116)  | 4348(55)  | 4397(116)  |          |          |          |          |          |          |
| H2C1 | 4404(117)  | 3886(55)  | 5633(123)  |          |          |          |          |          |          |
| H1C2 | 4854(127)  | 3005(61)  | 4451(126)  |          |          |          |          |          |          |
| H2C2 | 6102(123)  | 3415(57)  | 4931(118)  |          |          |          |          |          |          |
| H3C2 | 4707(114)  | 3396(58)  | 3416(127)  |          |          |          |          |          |          |

Tab. 3.15 (Anhang): Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme  $C_p$  von  $[\text{Fe}(2\text{-pic-ND}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOD}$  :

$H(T_1) - H(T_0)$  bzw.  $S(T_1) - S(T_0)$  = Änderung von Enthalpie bzw. Entropie im Temperaturintervall  $T_1 - T_0$  ( $T_0 = 111,4 \text{ K}$ ). Die mit dem Index "eff" versehenen Werte wurden aus der um den Gitteranteil korrigierten spezifischen Wärme  $C_p^{\text{eff}}$  berechnet (siehe die Erläuterungen im Kap. 3.3.4.3).

Verwendete Einheiten:  $C_p$  in  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $H$  in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $S$  in  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

| $T [\text{K}]$ | $C_p$ | $H(T_1) - H(T_0)$ | $S(T_1) - S(T_0)$ | $[C_p(T_1 - T_0)]_{\text{eff}}$ | $[S(T_1) - S(T_0)]_{\text{eff}}$ |
|----------------|-------|-------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 111,4          | 0,294 | 0                 | 0                 | 0                               | 0                                |
| 112,9          | 0,300 | 0,445             | 0,4               | 0,005                           | 0,040                            |
| 114,4          | 0,306 | 0,899             | 8,0               | 0,015                           | 0,132                            |
| 116,0          | 0,314 | 1,395             | 12,3              | 0,033                           | 0,292                            |
| 117,5          | 0,322 | 1,872             | 16,4              | 0,059                           | 0,510                            |
| 119,0          | 0,332 | 2,363             | 20,5              | 0,095                           | 0,814                            |
| 120,6          | 0,343 | 2,903             | 25,0              | 0,146                           | 1,241                            |
| 122,1          | 0,354 | 3,427             | 29,3              | 0,207                           | 1,741                            |
| 123,5          | 0,368 | 3,932             | 33,4              | 0,278                           | 2,322                            |
| 125,0          | 0,385 | 4,497             | 38,0              | 0,374                           | 3,095                            |
| 126,3          | 0,399 | 5,007             | 42,1              | 0,474                           | 3,891                            |
| 126,9          | 0,407 | 5,248             | 43,9              | 0,526                           | 4,301                            |
| 127,4          | 0,415 | 5,454             | 45,6              | 0,573                           | 4,670                            |
| 128,1          | 0,423 | 5,747             | 47,9              | 0,644                           | 5,224                            |
| 128,7          | 0,432 | 6,003             | 49,9              | 0,709                           | 5,731                            |
| 129,3          | 0,440 | 6,265             | 51,9              | 0,779                           | 6,273                            |
| 129,8          | 0,448 | 6,487             | 53,6              | 0,840                           | 6,749                            |
| 130,5          | 0,459 | 6,804             | 56,0              | 0,933                           | 7,459                            |
| 131,0          | 0,469 | 7,036             | 57,8              | 1,004                           | 8,000                            |
| 131,5          | 0,478 | 7,273             | 59,6              | 1,079                           | 8,572                            |
| 132,0          | 0,486 | 7,514             | 61,5              | 1,158                           | 9,169                            |
| 132,5          | 0,496 | 7,759             | 63,3              | 1,241                           | 9,797                            |
| 133,2          | 0,505 | 8,110             | 66,0              | 1,363                           | 10,719                           |
| 133,7          | 0,516 | 8,365             | 67,9              | 1,455                           | 11,408                           |
| 134,2          | 0,527 | 8,626             | 69,8              | 1,502                           | 11,762                           |
| 134,9          | 0,537 | 8,998             | 72,6              | 1,575                           | 12,302                           |
| 135,5          | 0,547 | 9,323             | 75,0              | 1,703                           | 13,245                           |
| 136,1          | 0,558 | 9,654             | 77,4              | 1,836                           | 14,226                           |
| 136,6          | 0,567 | 9,935             | 79,5              | 1,951                           | 15,073                           |
| 137,3          | 0,576 | 10,335            | 82,4              | 2,119                           | 16,295                           |
| 137,8          | 0,583 | 10,625            | 84,5              | 2,242                           | 17,189                           |
| 138,1          | 0,588 | 10,801            | 85,8              | 2,317                           | 17,736                           |
| 138,5          | 0,594 | 11,037            | 87,5              | 2,420                           | 18,478                           |
| 138,6          | 0,599 | 11,097            | 87,9              | 2,446                           | 18,666                           |
| 138,9          | 0,603 | 11,277            | 89,2              | 2,526                           | 19,244                           |
| 139,2          | 0,613 | 11,460            | 90,5              | 2,608                           | 19,834                           |
| 140,0          | 0,610 | 11,949            | 94,0              | 2,828                           | 21,410                           |
| 141,2          | 0,602 | 12,677            | 99,2              | 3,150                           | 23,697                           |

Fortsetzung Tab. 3.15 (Anhang)

| $T [K]$ | $C_p$ | $H(T_1)-H(T_0)$ | $S(T_1)-S(T_0)$ | $[H(T_1)-H(T_0)]_{eff}$ | $[S(T_1)-S(T_0)]_{eff}$ |
|---------|-------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 141,7   | 0,589 | 12,975          | 101,3           | 3,278                   | 24,602                  |
| 142,1   | 0,576 | 13,208          | 103,0           | 3,375                   | 25,286                  |
| 142,4   | 0,565 | 13,379          | 104,2           | 3,444                   | 25,771                  |
| 142,7   | 0,554 | 13,547          | 105,4           | 3,509                   | 26,231                  |
| 143,0   | 0,542 | 13,711          | 106,5           | 3,571                   | 26,664                  |
| 143,2   | 0,534 | 13,819          | 107,2           | 3,610                   | 26,938                  |
| 143,4   | 0,526 | 13,925          | 108,8           | 3,648                   | 27,201                  |
| 143,6   | 0,515 | 14,029          | 108,7           | 3,684                   | 27,449                  |
| 143,9   | 0,507 | 14,182          | 109,8           | 3,734                   | 27,799                  |
| 144,2   | 0,496 | 14,332          | 110,8           | 3,781                   | 28,129                  |
| 144,6   | 0,486 | 14,529          | 112,2           | 3,840                   | 28,536                  |
| 144,8   | 0,472 | 14,624          | 112,8           | 3,867                   | 28,722                  |
| 145,3   | 0,461 | 14,857          | 114,5           | 3,928                   | 29,143                  |
| 145,8   | 0,451 | 15,085          | 116,0           | 3,983                   | 29,523                  |
| 146,4   | 0,438 | 15,352          | 117,8           | 4,042                   | 29,925                  |
| 147,3   | 0,429 | 15,743          | 120,5           | 4,120                   | 30,452                  |
| 147,7   | 0,421 | 15,913          | 121,7           | 4,150                   | 30,660                  |
| 148,7   | 0,412 | 16,329          | 124,4           | 4,217                   | 31,112                  |
| 149,7   | 0,404 | 16,737          | 127,2           | 4,274                   | 31,494                  |
| 150,6   | 0,397 | 17,097          | 129,6           | 4,317                   | 31,782                  |
| 152,1   | 0,391 | 17,689          | 133,5           | 4,377                   | 32,174                  |
| 153,5   | 0,388 | 18,234          | 137,1           | 4,422                   | 32,471                  |
| 155,0   | 0,384 | 18,813          | 140,8           | 4,463                   | 32,734                  |
| 156,5   | 0,384 | 19,389          | 144,5           | 4,496                   | 32,951                  |
| 158,1   | 0,383 | 20,003          | 148,5           | 4,528                   | 33,149                  |
| 160,3   | 0,381 | 20,844          | 153,7           | 4,562                   | 33,364                  |
| 163,2   | 0,384 | 21,954          | 160,6           | 4,597                   | 33,579                  |
| 165,6   | 0,384 | 22,876          | 166,2           | 4,618                   | 33,711                  |
| 167,8   | 0,386 | 23,723          | 171,3           | 4,632                   | 33,797                  |
| 169,3   | 0,388 | 24,304          | 174,7           | 4,641                   | 33,850                  |
| 171,5   | 0,391 | 25,160          | 179,8           | 4,654                   | 33,921                  |
| 174,4   | 0,394 | 26,298          | 186,3           | 4,667                   | 33,997                  |
| 177,5   | 0,396 | 27,522          | 193,3           | 4,674                   | 34,041                  |
| 180,4   | 0,400 | 28,676          | 199,7           | 4,676                   | 34,049                  |
| 183,5   | 0,405 | 29,925          | 206,6           | 4,677                   | 34,057                  |
| 186,5   | 0,408 | 31,145          | 213,2           | 4,677                   | 34,058                  |
| 189,4   | 0,413 | 32,336          | 219,5           | 4,674                   | 34,042                  |
| 193,9   | 0,418 | 34,205          | 229,3           | 4,665                   | 33,995                  |
| 199,8   | 0,429 | 36,703          | 214,9           | 4,654                   | 33,935                  |

VI. LITERATURVERZEICHNIS



### Literaturverzeichnis

- ADL 84 P. Adler, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1984
- BAR 71 G.M. Barrow, "Physikalische Chemie", Teil I,  
2. Auflage, Bohmann-Verlag, Wien 1971
- BAR 80 D. Barb, "Grundlagen und Anwendungen der Mössbauer-  
Spektroskopie", Akademie-Verlag 1980
- BEA 78 J.K. Beattie, R.A. Binstead, R.J. West, J. Amer.  
Chem. Soc. 100 (1978) 3044
- BOY 57 J.H. Boyer, R. Borger, L.T. Welford, J. Amer.  
Chem. Soc. 79 (1957) 678
- BUL 56 M. Bullock et al., J.Amer.Chem.Soc. 78 (1956) 3693
- CAM 37 L. Cambi, L.Malatesta, Ber. dtsh. chem. Ges. 70  
(1937) 2067
- COR 53 L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, J. Chem. Phys.  
21 (1953) 1170
- CRA 31 L.C. Craig, R.M. Hixon, J. Amer. Chem. Soc. 53  
(1931) 4368
- CRU 65 D.W.J. Cruickshank, in "Computing Methods in Cry-  
stallography", Hrsg. J.S. Rollet, Pergamon Press 1965
- DEC 84 S. Decurtins, P. Gütlich, C.P. Köhler, H. Spiering,  
A. Hauser, Chem. Phys. Letters 105 (1984) 1
- DRI 73 H.G. Drickamer, C.W. Frank, "Electronic Transitions  
and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids",  
Chapman and Hall, London 1973
- ENG 77 C. Engelter, D.A. Thornton, J. Mol. Structure 42  
(1977) 51
- FEE 59 W. E. Feely, E.M. Beavers, J. Amer. Chem. Soc. 81  
(1959) 4004



- GAN 75 P. Gans, "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, London 1975
- GAN 81 P. Ganguli, P. Gütlich, E.W. Müller, W. Irler, J. Chem. Soc. Dalton (1981) 441
- GAN 82 P. Ganguli, P. Gütlich, E.W. Müller, Inorg. Chem. 21 (1982) 3429
- GAY 57 K.H. Gayer, L. Woontner, in "Inorganic Synthesis", Bd. V, 179 (1957)
- GIB 75 T.C. Gibb, Chem. Phys. Letters 30 (1975) 137
- GLU 72 J.P. Glusker, K.N. Trueblood, "Crystal Structure Analysis", Oxford University Press, New York 1972
- GOO 74 H.A. Goodwin, F.E. Smith, Inorg. Nucl. Chem. Letters 10 (1974) 99
- GOP 66 E.S.R. Gopal, "Specific Heats at Low Temperatures", Plenum Press, New York 1966
- GRA 36 R. Graf, J. prakt. Chemie 146 (1936) 88
- GRA 69 R.W. Grant, R.M. Housley, U. Gonser, Phys. Rev. 178 (1969) 523
- GRE 78 A.M. Greenaway, E. Sinn, J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 8080
- GRE 79 A.M. Greenaway, C.J.O'Connor, A. Schrock, E. Sinn, Inorg. Chem. 18 (1979) 2692
- GRI 56 J.S. Griffith, J. Inorg. Nucl. Chem. 2 (1956) 1, 229
- GÜT 78 P. Gütlich, R. Link, H.G. Steinhäuser, Inorg. Chem. 17 (1978) 2509
- GÜT 78b P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry", Springer-Verlag, Berlin 1978
- GÜT 79 P. Gütlich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, J. Chem. Phys. 70 (8) (1979) 3977

- GÜT 80 P. Gütlich, H. Köppen, H.G. Steinhäuser, Chem. Phys. Letters 74 (1980) 475
- GÜT 80b P. Gütlich, B.R. McGarvey, W. Kläui, Inorg. Chem. 19 (1980) 3704
- GÜT 81 P. Gütlich, in "Structure and Bonding", Bd. 44, Springer-Verlag, Berlin 1981, p. 83ff
- GÜT 81b siehe /GÜT 81/, p. 109ff
- GÜT 81c P. Gütlich, C.P. Köhler, H. Köppen, E.W. Müller, H. Spiering, Abstr. Int. Conf. Appl. Mössbauer Effect, Jaipur, Indien (1981) p. 272
- HAD 81 M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch, D.N. Hendrickson, Inorg. Chem. 20 (1981) 131
- HAM 68 W.C. Hamilton, J.A. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids", W.A. Benjamin, New York, 1968
- HAZ 73 Y. Hazony, R.H. Herber, in "Mössbauer Effect Methodology", Hrsg. I. Gruverman, Bd. 8, Plenum Press, New York, 1973
- HEB 68 J. Heberle, Nucl. Instr. Meth. 58 (1968) 90
- HEL 76 K.-H. Hellwege, "Einführung in die Festkörperphysik", Springer-Verlag, Berlin 1976
- HOF 82 L. Hofacker, in "Biophysik", W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markel, H. Ziegler (Hrsg.) 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1968
- HOS 75 M.A. Hoselton, L.J. Wilson, R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1722
- JAN 70 G. Jander, E. Blasius, "Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie", 9. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart 1970
- KAN 65 E. Kankleit, in "Mössbauer Effect Methodology", Bd. 1, Hrsg. I.J. Gruverman, Plenum Press, New York, 1965

- KAN 76 B. Kanellakopulos, E. König, G. Ritter, W. Irlner,  
J. de Phys.C6(12) (1976) 47
- KAT 79 B.A. Katz, C.E. Strouse, J. Amer. Chem. Soc. 101  
(1979) 6214
- KIT 73 C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik",  
3. Auflage, Oldenbourg und Wiley, München 1973
- KÖH 81 C.P. Köhler, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1981
- KÖH 82 C.P. Köhler, persönliche Mitteilung
- KÖH 82b C.P. Köhler, unveröffentlichte Ergebnisse, Univer-  
sität Mainz, 1982
- KÖH 83 C.P. Köhler, persönliche Mitteilung
- KÖN 67 E. König, K. Maděja, Inorg. Chem. 6 (1967) 48
- KÖN 67b E. König, K. Medeja, Spektrochimica Acta 23A \  
(1967) 45
- KÖN 68 E. König, Coord. Chem. Rev. 3 (1968) 471
- KÖN 71 E. König, S. Kremer, Theoret. Chim. Acta 20  
(1971) 143
- KÖN 72 E. König, Ber. Bunsen-Gesellsch. phys. Chemie 76  
(10) (1972) 975
- KÖN 73 E. König, G. Ritter, Phys. Lett. 43A(6) (1973)  
488
- KÖN 73b E. König, G. Ritter, H.A. Goodwin, Chem. Phys. 1  
(1973) 17
- KÖN 74 E. König, G. Ritter, B. Kanellakopulos, J. Phys. C  
(1974) 2681
- KÖN 74b E. König, G. Ritter, H.A. Goodwin, Chem. Phys. 5  
(1974) 211
- KÖN 78 E. König, G. Ritter, W. Irlner, H.A. Goodwin,  
B. Kanellakopulos, J. Phys. Chem. Solids 39 (1978)  
52

- KÖN 79 E. König, R. Schnakig, G. Ritter, W. Irler,  
B. Kanellakopulos, B. Powietzka, Inorg. Chem. Acta 35  
(1979) 239
- KÖN 79b E. König, G. Ritter, W. Irler, S.M. Nelson, Inorg.  
Chim. Acta 37 (1979) 169
- KÖN 79c E. König, G. Ritter, W. Irler, S.M. Nelson, Inorg.  
Chim. Acta 37 (1979) 169
- KÖN 81 E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, B. Kanella-  
kopulos, Chem. Phys. Letters 84 (1981) 151
- KÖN 83 E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, S.M. Nelson,  
J. Amer. Chem. Soc. 105 (1983) 1924
- KÖP 78 H. Köppen, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1978
- KÖP 82 H. Köppen, E.W. Müller, C.P. Köhler, H. Spiering,  
E. Meißner, P. Gütlich, Chem. Phys. Letters 91 (5)  
(1982) 348
- KOL 72 P.A. Kollman, L.C. Allen, Chem. Rev. 72 (1972) 283
- LAN 63 G. Lang, Nucl. Instr. Meth. 24 (1963) 425
- LAN 71 Landolt, Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 1. Teil,  
Springer-Verlag, Berlin 1971
- LUD 78 W. Ludwig, "Festkörperphysik", 2. Auflage, Akademische  
Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1978
- MAB 73 F.E. Mabbs, D.J. Machin, "Magnetism of Transition Metal  
Complexes", Chapman and Hall, London 1973
- MEI 82 E. Meißner, persönliche Mitteilung
- MEI 83 E. Meißner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gütlich, Chem.  
Phys. Letters 95 (2) (1983) 163
- MEI 84 E. Meißner, Dissertation, Universität Mainz, 1984
- MIK 80 M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, Acta Cryst. B36 (1980)  
275
- MIK 82 M. Mikami, Y. Saito, Acta Cryst. B38 (1982) 452
- MÜL 81 E.W. Müller, Mössbauer Effect Reference and Data  
Journal 4 (1981) 89

- MÜL 82 E.W. Müller, Dissertation, Universität Mainz, 1982
- MÜL 82b E.W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Letters 93(6) (1982) 567
- NIV 77 M.L. Niven, G.C. Percy, Spectroscopy Letters 10 (1977) 519
- NIV 80 M.L. Niven, G.C. Percy, D.A. Thornton, J. Mol. Structure 68 (1980) 73
- OCH 53 E. Ochiai, J. Org. Chemistry 18 (1953) 534
- ORG 55 L.E. Orgel, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1819
- PRE 76 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1976
- RAO 78 C.N.R. Rao, K.J. Rao, "Phase Transitions in Solids", McGraw-Hill, New York 1978
- REI 65 F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw-Hill, Tokio 1965
- REN 67 G.A. Renovitch, W.A. Baker, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 6377
- RÖH 79 K. Röhmhild, persönliche Mitteilung
- RUT 79 P.E. Rutherford, D.A. Thornton, Spectrochim. Acta 35A (1979) 711
- SAM 76 J.R. Sams, T.B. Tsin, J. Chem. Soc. Dalton (1976) 488
- SAN 79 I. Sanner, Diplomarbeit, Mainz 1979
- SCH 67 H.L. Schläfer, G. Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1967
- SHE 76 G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Determination 1976
- SIE 76 W. Siebke, Dissertation, Universität Erlangen, 1976

- SIN 69 T.R. Singh, J.L. Wood, J. Chem. Phys. 50 (1969) 3572
- SOR 74 M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 555
- SOR 76 M. Sorai, J. Ensling, P. Gütlich, Chem. Phys. 18 (1976) 199
- SOR 77 M. Sorai, J. Ensling, K.M. Hasselbach, P. Gütlich, Chem. Phys. 20 (1977) 197
- SPI 77 H. Spiering, H. Vogel, Hyperfine Interactions 3 (1977) 221
- SPI 79 H. Spiering, persönliche Mitteilung
- SPI 82 H. Spiering, E. Meißner, H. Köppen, E.W. Müller, P. Gütlich, Chem. Phys. 68 (1982) 65
- SPI 84 H. Spiering, E. Meißner, P. Gütlich, zur Publikation bei Chem. Phys. eingereicht
- STE 64 W.A. Steyert, R.D. Taylor, Phys. Rev. 134A (1964) 716
- STE 77 H.G. Steinhäuser, Diplomarbeit, Mainz 1977
- SUD 76 G. Sudheimer, Diplomarbeit, Mainz 1976
- SYL 67 R.N. Sylva, H.A. Goodwin, Aust. J. Chem. 20 (1967) 479
- TAK 72 J.H. Takemoto, B. Hutchinson, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 (1972) 769
- TAK 73 J.H. Takemoto, B. Hutchinson, Inorg. Chem. 12 (1973) 705
- TAN 54 Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. (Japan) 9 (1954) 753, 766
- THO 61 K. Thomas, D. Jerchel, in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1961, p. 34ff

- UBB 57 A.R. Ubbelohde, Quart. Rev. 11 (1957) 246
- VIN 71 S.N. Vinogradow, R.H. Linnell, "Hydrogen Bonding", Van Nostrand, New York 1971
- WEG 66 H. Wegener, "Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik und Chemie", 2. Auflage, Bibliographisches Institut, Mannheim 1966
- WEI 82 J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, "Schwingungsspektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982
- WIL 71 D.H. Williams, I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971
- WIN 59 K. Winterfeld, G. Gierenz, Chem. Berichte 92 (1959) 240
- ZIE 31 K. Ziegler, H. Zeiser, Liebigs Ann. Chem. 485 (1931) 174

## Lebenslauf

Geburtsdatum 4.5.1952  
Geburtsort Leipzig  
Eltern Herbert Köppen, Kaufmann  
Elfriede Köppen, geb. Wünsche  
Familienstand seit 1980 verheiratet, 1 Kind

### Ausbildung:

1958 - 1959 Grundschule Leipzig  
1959 - 1962 Grundschulen in Gießen, Hochheim und Wiesbaden  
1962 - 1970 Gutenberg-Schule (Gymnasium) in Wiesbaden, allgemeine Hochschulreife  
Wintersemester 1970 Beginn des Studiums der Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz  
Sommersemester 1973 Diplomvorprüfung in Chemie  
April 1976 - August 1978 Diplomarbeit bei Prof. Dr. P. Gütlich, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz  
August 1978 Diplomabschluß in Chemie, Beginn der Dissertation bei Prof. Gütlich

### berufliche Tätigkeit:

Januar 1979-Dezember 1982 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz (Schwerpunkt: Seminar und Praktikum in Instrumenteller Analyse)  
seit Januar 1983 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Fa. Boehringer Ingelheim KG  
Januar 1983-Dezember 1984 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Datenverarbeitung  
seit Januar 1985 Leiter der "Anwendung Datenverarbeitung" in der Abteilung Pharmachemie  
Schwerpunkt: Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen





Herrn Prof. Dr. P. Gütlich danke ich für die Anregung zu diesem Thema und die Möglichkeit, es unter großzügigen Rahmenbedingungen zu bearbeiten.

Ohne die sehr intensive und angenehme Zusammenarbeit mit meinen Kollegen wäre diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht entstanden. Mein Dank gilt deshalb allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe. Hervorheben möchte ich die Herren C.P. Köhler, Dr. E. Meißner und Dr. W. Müller, mit denen ich zahlreiche fruchtbare Diskussionen führte. Durch ihre stete Hilfsbereitschaft trugen sie auch zur Lösung vieler technischer Probleme bei. Herr C.P. Köhler unterstützte mich darüberhinaus bei der Durchführung der magnetochemischen Messungen sowie bei der Anfertigung der Abbildungen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. H. Spiering. Viele der in dieser Arbeit geäußerten Überlegungen zur Natur des Spinübergangs in  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  wurden entscheidend durch die intensiven Diskussionen beeinflusst, die ich mit ihm führte.

Herr Prof. Dr. M. Dräger (Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz) ermöglichte die Durchführung der Röntgenbeugungsuntersuchungen, Herr Dr. N. Kleiner war bei der Präparation der Kristalle behilflich. Beiden möchte ich herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. E. Gmelin vom Max-Planck-Institut für Festkörperphysik (Stuttgart) danke ich für seine Hilfe bei den Wärmekapazitätsmessungen.

Fräulein D. Hinz danke ich für ihre Hilfe bei der Präparation und Analyse der untersuchten Verbindungen.

Die Präparation der untersuchten Verbindungen, die Durchführung aller Messungen sowie die rechnerische Bestimmung der Mössbauer-Parameter erfolgte in der Zeit von September 1978 bis Dezember 1982 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz. Alle weiteren

Auswertungen sowie die Niederschrift der Arbeit wurden nach meinem Eintritt als wissenschaftlicher Mitarbeiter in die Firma Boehringer Ingelheim KG von Anfang 1983 bis Ende 1984 durchgeführt. Meinen Vorgesetzten, Herrn Dr. M. Wolf (Abt. Datenverarbeitung) und insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Daniel (Abt. Pharmachemie) danke ich herzlich für ihr Interesse an dieser Arbeit und für ihr großzügiges Entgegenkommen in dieser Zeit.

Frau W. Brenning vom zentralen Schreibdienst der Hauptabteilung Forschung danke ich für die Sorgfalt und Geduld, mit der sie die Reinschrift der Arbeit anfertigte.

Für die Durchführung der Arbeit war nicht zuletzt wesentlich, daß mich meine Frau mit großer Geduld in den Jahren unterstützte, in denen mir neben Beruf und Promotion oft nur wenig Zeit für die Familie blieb.







